

Ф. М. РАПОПОРТ, А. А. ИЛЬИНСКАЯ

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ ГАЗОВ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва • 1963

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Приборы для получения газов	11
Приборы общего назначения	11
Приборы для получения газов методом электролиза	14
Приборы для получения газов с помощью электрических разрядов	16
Хранение газов	17
Запирающие жидкости	20
Запирающие устройства	25
Измерение давления газов	29
Абсолютные манометры	30
Дифференциальные манометры	34
Измерение температуры	35
Термометры	35
Термопары	36
Термометры сопротивления	36
Другие приборы для измерения температуры	37
Техника безопасности при работе с газами	37
Методы очистки газов	43
Высушивание газов	43
Очистка газов химическими методами	50
Очистка газов методами фракционированной ректификации при низких температурах	52
Очистка газов хроматографическими методами	59
Разделение изотопов	76
Испытание чистоты газов	78
Литература	90

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ ГАЗОВ

Водород	92
Электролитический метод	93
Очистка технического электролитического водорода	93
Действие цинка на кислоты	98
Литература	101
Кислород	102
Электролитический метод	103
Очистка технического кислорода	103
Разложение перекиси водорода	104
Литература	106
Озон	107
Получение из кислорода в тихом электрическом разряде	107
Электролиз хлорной кислоты	111
Литература	113

Фтор	113
Электролиз расплавов бифторидов калия	114
Литература	117
Фтористый водород	118
Термическое разложение бифторида калия	119
Разложение фторида кальция серной кислотой	121
Восстановление фторида серебра (II) атомарным водородом	122
Литература	125
Хлор	125
Взаимодействие двуокиси марганца или перманганата калия с соляной кислотой	126
Метод электролиза раствора соляной кислоты	127
Очистка технического сжиженного хлора	128
Литература	129
Хлористый водород	129
Взаимодействие соляной и серной кислот	130
Разложение хлорида натрия серной кислотой	132
Литература	133
Окись хлора	133
Окисление хлора окисью ртути	134
Литература	136
Двуокись хлора	136
Взаимодействие хлората калия и щавелевой кислоты	137
Литература	139
Бромистый водород	139
Синтез из элементов	140
Взаимодействие тетрагидронафталина и брома	143
Литература	145
Иодистый водород	145
Синтез из элементов	145
Взаимодействие иода, фосфора и воды	148
Литература	150
Сероводород	151
Синтез из элементов	151
Разложение сульфидов металлов кислотой	154
Литература	155
Двуокись серы	156
Восстановление серной кислоты медью	156
Разложение сульфитов металлов кислотами	157
Очистка технической сжиженной двуокиси серы	158
Литература	159
Шестифтористая сера	159
Синтез из элементов	160
Литература	161
Селеноводород	161
Разложение селенидов металлов кислотами	162
Другие методы получения селеноводорода	164
Литература	164
Шестифтористый селен	165
Синтез из элементов	165
Литература	165
Теллуrowодород	165

Разложение теллуридов металлов соляной кислотой	166
Электролитический метод	169
Литература	172
Шестифтористый теллур	172
Синтез из элементов	172
Литература	173
Азот	174
Термическое разложение азидов	174
Окисление азидов иодом	176
Очистка технического азота	177
Термическое разложение аммиака	179
Литература	180
Аммиак	180
Разложение аммонийных солей окисью кальция	181
Разложение аммонийных солей едкими щелочами	183
Отгонка из концентрированного раствора аммиака	183
Очистка технического сжиженного аммиака	183
Другие способы получения аммиака	184
Литература	184
Закись азота	185
Термическое разложение нитрата аммония	185
Разложение нитрозилсульфата калия серной кислотой	187
Очистка технической сжиженной закиси азота	188
Литература	190
Окись азота	190
Разложение нитрита натрия сернокислым раствором сульфата железа (II)	191
Восстановление нитритов щелочных металлов иодидом калия	193
Восстановление нитритов щелочных металлов ферроцианидом калия	194
Литература	196
Двуокись азота	197
Разложение нитрита натрия серной кислотой	197
Термическое разложение нитрата свинца	200
Литература	202
Хлористый нитрозил (нитрозилхлорид)	202
Взаимодействие нитрозилсерной кислоты и хлористого водорода	203
Взаимодействие окиси азота и хлора	205
Литература	207
Хлористый нитрил (нитрилхлорид)	207
Окисление хлористого нитрозила озоном	207
Взаимодействие азотной и хлорсульфоновои кислот	209
Литература	212
Фосфористый водород (фосфин)	212
Разложение иодида фосфония едким натром	213
Разложение фосфида алюминия серной кислотой	217
Литература	218
Трехфтористый фосфор (трифторид фосфора)	219
Взаимодействие фторида мышьяка (III) и хлорида фосфора (III)	219
Взаимодействие фторида цинка и хлорида фосфора (III)	221
Взаимодействие фторида свинца и фосфида меди	221
Другие методы получения	223

Изобутан	323
Метод каталитического гидрирования изобутилена	324
Действие пары цинк-медь на иодистый изобутил	324
Литература	326
Неопentan (2,2 диметилпропан)	326
Взаимодействие трет-бутилхлорида с метилмагнийхлоридом в толуоле	327
Действие цинкдиметила на трет-бутилхлорид в толуоле	328
Литература	330
Этилен (этен)	330
Метод дегидратации этилового спирта в присутствии активной окиси алюминия	331
Методы дегидратации этилового спирта в присутствии водоотнимающих средств	334
Очистка технического этилена	336
Литература	338
Пропилен (пропен)	339
Метод дегидратации пропилового или изопропилового спирта в присутствии активной окиси алюминия	339
Метод дегидратации пропилового спирта в присутствии водоотнимающих средств	341
Литература	342
Пропадилен (аллен)	342
Действие цинка на 2,3-дибромпропилен в спиртовом растворе	343
Действие цинка на 2,3-дихлорпропилен в метилцеллосольве	344
Литература	345
α -Бутилен (бутен-1)	345
Метод дегидратации <i>n</i> -бутилового спирта в присутствии активной окиси алюминия	346
Литература	348
β -Бутилен (бутен-2), цис и транс-формы	348
Метод дегидратации втор-бутилового спирта в присутствии серной кислоты	349
Литература	351
Изобутилен (2-метилпропен)	351
Метод дегидратации трет-бутилового спирта в присутствии щавелевой или серной кислоты	352
Метод дегидратации изобутилового спирта в присутствии активной окиси алюминия	353
Литература	354
Бутадиен-1,3 (дивинил)	355
Получение из <i>n</i> -бутилового спирта	356
Очистка технического бутадиена	359
Получение из циклогексена	360
Литература	362
Ацетилен (этин)	362
Разложение технического карбида кальция водой	363
Литература	367
Метилацетилен (пропин)	367
Метилирование ацетиленида натрия	368

Взаимодействие дибромида пропилена и алкоголята натрия	372
<i>Литература</i>	373
Этилацетилен (бутин-1)	374
Этилирование ацетиленида натрия в жидком аммиаке	374
Взаимодействие дибромида α-бутилена и алкоголята натрия	375
<i>Литература</i>	376
Винилацетилен (бутенин)	377
Метод димеризации ацетилена в присутствии катализатора	377
<i>Литература</i>	379
Диацетилен (бутадиин)	379
Получение из бутиндиола	380
Получение из ацетилена	382
<i>Литература</i>	384
Фтористый метил (метилфторид)	384
Взаимодействие метилсульфата и фторида калия	385
Термическое разложение тетраметиламмонийфторида	386
<i>Литература</i>	387
Хлористый метил (метилхлорид)	388
Взаимодействие метилового спирта и соляной кислоты	388
Взаимодействие диметилсульфата и соляной кислоты	389
Очистка сжиженного технического хлористого метила	390
<i>Литература</i>	391
Бромистый метил (метилбромид)	391
Взаимодействие диметилсульфата и бромистоводородной кислоты	391
Другие методы получения	392
<i>Литература</i>	393
Хлорофториды метана (фреоны)	393
Дифторхлорметан (фреон-22)	394
Очистка технического сжиженного дифторхлорметана	394
Фторирование хлороформа фтористым водородом	395
Взаимодействие хлороформа и фторида сурьмы (III)	396
Дифтордихлорметан (фреон-12, фриген)	397
Очистка технического сжиженного дифтордихлорметана	397
Взаимодействие четыреххлористого углерода и фторида сурьмы (III) в присутствии хлорида сурьмы (V)	397
Фторирование четыреххлористого углерода фтористым водородом	399
Фтортрихлорметан (фреон-11)	400
Фторирование четыреххлористого углерода фторидом сурьмы (III) в присутствии брома	400
Фторирование четыреххлористого углерода фтористым водородом	401
Другие методы получения фреонов	401
<i>Литература</i>	402
Хлорокись углерода (фосген, карбонилхлорид)	403
Взаимодействие четыреххлористого углерода с олеумом	404
Очистка сжиженной технической хлорокиси углерода	405
<i>Литература</i>	406

Сероокись углерода	407
Взаимодействие роданида аммония и серной кислоты	407
Литература	410
Диметиловый эфир (метиловый эфир)	410
Дегидратация метилового спирта в присутствии серной кислоты	410
Дегидратация метилового спирта в присутствии окиси алюминия	412
Литература	414
Метилмеркаптан	414
Взаимодействие метилсульфата натрия и бисульфида натрия	415
Разложение сульфата метилизотиомочевины при действии щелочи	417
Литература	419

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

ПРИБОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВ

Приборы общего назначения

Форму и размеры приборов для получения газов обычно выбирают в зависимости от характера реакций, лежащих в основе метода получения газа, требуемого количества газа и его чистоты. Одним из основных требований при выборе прибора или при разработке его конструкции является отсутствие значительных «вредных» объемов; последние приводят к необходимости длительного продувания прибора получаемым газом для удаления из него воздуха и, следовательно, к большим потерям этого газа, а при недостаточном продувании — к загрязнению его воздухом.

Большое число различных приборов, предназначенных для специальных целей, описаны в соответствующих разделах книги при изложении методов получения газов. Здесь приводятся лишь некоторые приборы, наиболее часто используемые в практике препаративной химии газов.

Одним из распространенных приборов до настоящего времени является аппарат Киппа (рис. 1, а). Существующие многочисленные конструкции непрерывно действующих аппаратов для получения газов в основном являются видоизменениями аппарата Киппа, имеющими различные усовершенствования.

Аппарат Киппа применяют главным образом для получения газов при взаимодействии твердых и жидких веществ. Примером его использования может служить метод получения двуокси углерода из мрамора и соляной кислоты (или сероводорода из пирита и соляной кислоты).

Средний шар аппарата наполняют кусками твердого вещества (мрамора или пирита), используя в качестве подкладки для удерживания слоя твердого вещества короткие стеклянные трубки или кусочки стекла. Соляную кислоту наливают через верхний шар аппарата таким образом, чтобы ею был заполнен нижний резервуар и приблизительно одна треть объема среднего шара. При открытии крана кислота поступает в резер-

вуар, и начинается выделение двуокиси углерода или сероводорода. Подобным образом в аппарате Киппа получают и другие газы.

Работа с аппаратом чрезвычайно проста, поток газа легко регулируется и получение газа можно проводить непрерывно в течение длительного времени. Недостатком аппарата Киппа является загрязнение получаемого газа воздухом. Для получения газов, не содержащих примесей воздуха, можно снабдить аппарат Киппа ртутным затвором с пористой пластинкой

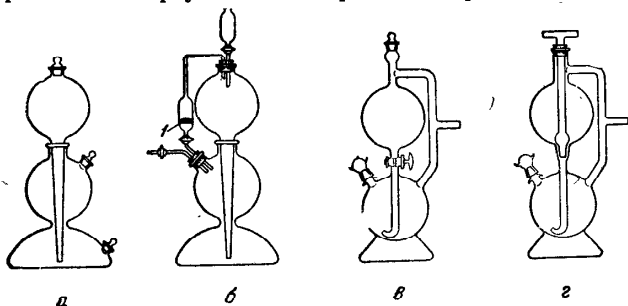


Рис. 1. Приборы для получения газов:

а—аппарат Киппа; *б*—аппарат Киппа с ртутным затвором (1—пористая пластинка); *в*—аппарат с боковым затвором; *г*—аппарат с шлифованным затвором.

(рис. 1,б), благодаря которому в верхнем шаре постоянно находится соответствующий газ, и этим исключается доступ воздуха в кислоту, применяемую для разложения твердого вещества. Перед началом работы аппарат эвакуируют. Ртутный затвор присоединяют только после удаления воздуха.

Для получения чистых газов может быть использован также прибор (рис. 1,в), с помощью которого можно получать газы при взаимодействии жидкости и твердого вещества, а также при взаимодействии двух жидкостей. Если в основе метода получения газа лежит реакция между твердым веществом и жидкостью, в верхний шар этого прибора наливают жидкость. При необходимости в приборе перед проведением реакции можно создать разрежение (при этом кран закрыт).

Несколько видоизмененная конструкция такого же прибора показана на рис. 1,г. Здесь в верхнем резервуаре вместо крана используют стеклянную палочку, на конце которой имеется шлифованная пробка. Поднимая и опуская стеклянную палочку с пробкой, регулируют поступление жидкости в нижний резервуар. Можно также вводить жидкость, не вынимая пробки,

если на поверхности пробки и соприкасающейся с ней пришлифованной поверхности горла сделать по небольшому желобку, доходящему до середины высоты пробки. При поворачивании пробки вокруг оси желобки совпадают, и жидкость вытекает из верхнего резервуара в нижний. Если необходимо откачать газы из жидкости, находящейся в верхнем резервуаре, стеклянную палочку укрепляют с помощью резиновой пробки, плотно вставляемой в верхнее отверстие резервуара.

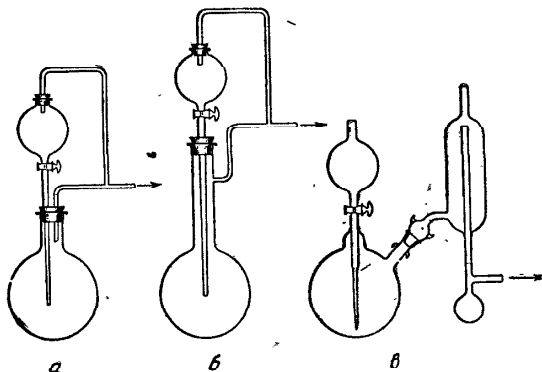


Рис. 2. Приборы для получения газов:

а, б—приборы для получения газов при взаимодействии жидких веществ; в—прибор для работы с пенящимися жидкостями.

Некоторые приборы, применяемые для получения газов из жидких веществ, показаны на рис. 2. Прибор, приведенный на рис. 2,в, используют при работе с различными пенящимися жидкостями.

В тех случаях, когда газ получают в результате внесения твердого вещества в жидкость, применяют приборы, изображенные на рис. 3. Соединения частей прибора могут быть выполнены при помощи резиновых пробок и трубок (рис. 3,а) или посредством шлифов (рис. 3,б). При работе с сильно гигроскопичными веществами во избежание их спекания применяют прибор (рис. 3,в) с насадкой и с подвижным стеклянным стержнем для разрыхления реакционной массы.

Если метод получения газа основан на разложении твердых веществ, наиболее подходящим прибором является реторта. Для этой же цели часто используют, особенно при работе в вакууме, круглодонные колбы из термически устойчивого стекла.

Для наблюдения за давлением газа к прибору для получения газа обычно присоединяют открытый ртутный манометр или трубку, запираемую ртутью.

Скорость выделения газа можно контролировать по количеству пузырьков газа, проходящих через жидкость в про-

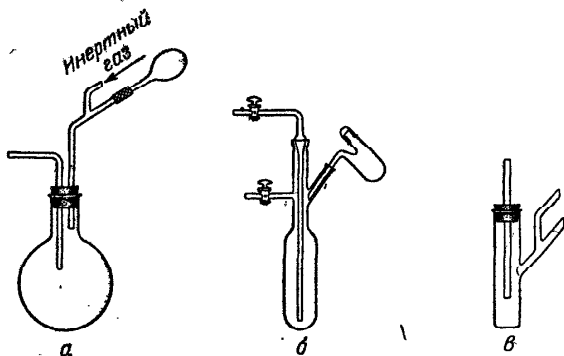


Рис. 3. Приборы для получения газов при внесении твердого вещества в жидкость:

а—с соединениями, выполненными резиновыми пробками и трубками;
б—с соединениями, выполненными посредством шлифов; в—с насадкой, имеющей подвижный стеклянный стержень.

мывной склянке. Для более точных измерений в установку можно вмонтировать реометр.

Приборы для получения газов методом электролиза

Некоторые газы могут быть получены практически чистыми при применении электролиза. Используемые электролитические ячейки имеют различную форму, но основные черты их конструкции одинаковы.

Материалом для изготовления электродов служат платина, никель, графит и др. Размер ячейки выбирают в зависимости от количества газа, которое необходимо получить в единицу времени. Основная особенность электролитических ячеек различной конструкции заключается в том, что анодное и катодное пространство в них разделяют диафрагмами из пористой глины или стеклянными пористыми пластинками. Благодаря этому предотвращается смешивание газов, выделяющихся из анодного и катодного пространств.

Некоторые приборы, применяемые для получения газов методом электролиза, описаны ниже.

Электролитическую ячейку (рис. 4), снабженную стеклянным фильтром-диафрагмой, применяют для электролиза водных растворов. Электроды помещают в боковых трубках ячейки.

На рис. 5 показана электролитическая ячейка конструкции Боденштейна. Электроды в ячейке могут быть изготовлены из различных материалов. Преимуществом данной конструкции является то, что давление выделяющегося газа может быть отрегулировано посредством изменения высоты слоя жидкости в ячейке.

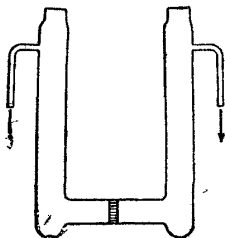


Рис. 4. Электролитическая ячейка со стеклянной диафрагмой.

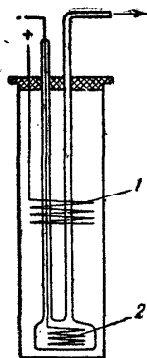


Рис. 5. Электролитическая ячейка конструкции Боденштейна:
1—анод; 2—катод.

Вследствие растворения в электролите выделяющихся из анодного и катодного пространства газов происходит взаимное загрязнение их. При применении электролизера с дополнительным электродом (рис. 6) загрязнение газов предотвращается.

Принцип работы этого электролизера может быть пояснен на примере получения водорода.

Электролизер представляет собой U-образный сосуд, снабженный трубками для выхода кислорода и водорода. Электроды 2, 3, изготовленные из никелевых пластинок или никелевой жести, припаяны к проводникам из платиновой проволоки диаметром 0,8 мм; последние впаяны в стеклянные трубки 5, вставляемые на шлифах в электролизер.

Дополнительный катод 4 изготовлен из никелевой сетки, его укрепляют с помощью впаянной в стенку сосуда платиновой проволоки. Сила тока, подаваемого на дополнительный катод, должна быть в 20—25 раз менее силы тока, идущего на электроды 2, 3. Для регулирования силы тока служит реостат 6. Водород, выделяющийся на дополнительном катоде, насыщает

электролит анодного пространства. Вследствие этого предотвращается растворение в электролите кислорода и загрязнение им водорода, выделяющегося на катоде 3. Образующийся при этом кислород содержит примесь водорода.

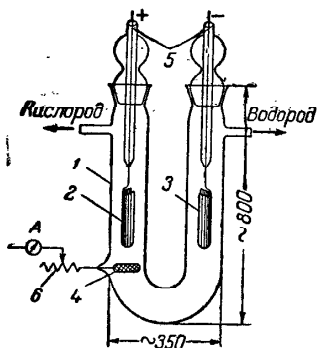


Рис. 6. Электролизер с дополнительным электродом:

1—U-образная трубка с электролитом;
2—анод; 3—катод; 4—дополнительный катод;
5—трубки с впаянными проводниками;
6—реостат.

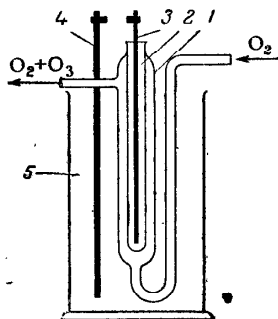


Рис. 7. Озонатор:

1—колонка; 2—трубка; 3, 4—электроды;
5—цилиндр.

Приборы для получения газов с помощью электрических разрядов

В препаративной химии газов обычно используют так называемые тихие электрические разряды, получаемые при атмосферном давлении, и тлеющие разряды, получаемые при пониженном давлении. Дуговые разряды при получении газов применяются редко, так как их воздействие не является специфическим и в основном связано с действием возникающей в дуге высокой температуры.

При проведении химических реакций в газах с помощью тихого электрического разряда используют приборы различных форм.

Один из таких приборов, применяемый для получения озона, показан на рис. 7.

Прибор представляет собой цилиндрическую колонку 1 диаметром 20—40 мм, снабженную трубками для входа и выхода газа. В колонке концентрически помещается трубка 2; диаметр трубки должен быть таким, чтобы между ее стенками и стенками колонки оставалось свободное пространство для прохождения потока газа, подвергаемого действию тихого разряда. Трубку 2 наполняют разбавленной серной кислотой и поверх слоя кислоты наливают слой вазелинового масла высотой в несколько сантиметров для защиты от действия элек-

ка 2; диаметр трубки должен быть таким, чтобы между ее стенками и стенками колонки оставалось свободное пространство для прохождения потока газа, подвергаемого действию тихого разряда. Трубку 2 наполняют разбавленной серной кислотой и поверх слоя кислоты наливают слой вазелинового масла высотой в несколько сантиметров для защиты от действия элек-

трического разряда. Затем прибор помещают в цилиндр 5 с разбавленной серной кислотой такой же концентрации, как и кислота во внутренней трубке прибора. В цилиндр 5 и во внутреннюю трубку 2 погружают электроды 3 и 4, соединенные с источником переменного тока высокого напряжения (6000 в).

Тлеющие разряды получают в разрядных трубках (рис. 8) при давлении менее 10 мм рт. ст. Электроды разрядных трубок изготавливают из листового алюминия или железа; они соединены с источником тока высокого напряжения (6000 в) при силе тока 100—200 ма.

При проведении газовых реакций в тлеющем электрическом разряде при пониженном давлении требуется наличие в установке вакуумного насоса высокой производительности, так как в этом случае необходимо пропускать через прибор большие объемы газов. Например, если реакция протекает в разряде при давлении 1 мм рт. ст., то в этих условиях 1 моль газа занимает объем около 17 м³. Следовательно, для того чтобы подвергнуть действию разряда в течение 1 ч только 1 моль газа, необходимо пропустить через разрядную трубку 17 м³ газа.

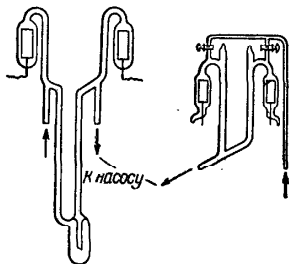


Рис. 8. Разрядные трубки.

ХРАНЕНИЕ ГАЗОВ

Существует большое число различных типов сосудов для хранения газов. Выбор сосуда определяется главным образом количеством газа и условиями его применения.

Для хранения сравнительно больших объемов газа обычно используют газометры (рис. 9), наполненные в качестве запирающей жидкости водой или соевым раствором. Газы, сохраняемые в таких газометрах, часто содержат примеси, переходящие в них из запирающей жидкости и из воздуха.

Если в качестве запирающей жидкости применяют ртуть, то более удобны сосуды, показанные на рис. 10.

Во многих случаях для хранения газов используют сухие газометры (рис. 11) или круглодонные стеклянные колбы (рис. 12), которые предварительно эвакуируют и прогревают в высоком вакууме для достаточно полного удаления воздуха.

Эти колбы могут иметь большую емкость (до 20—30 л); их монтируют горлом вниз в установке для получения газа. Колбы особенно пригодны для хранения легко конденсирующихся га-

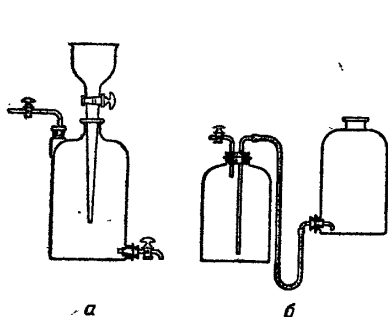


Рис. 9. Газометры:
а—с воронкой; б—с сифонной трубкой.

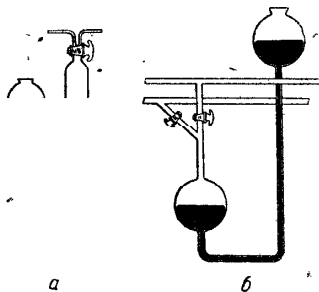


Рис. 10. Сосуды для хранения газа над ртутью:
а—с одним ходом для газа; б—с двумя ходами для газа.

зов, которые могут быть сконденсированы и затем направлены в соответствующий сосуд или установку. При работе с трудно

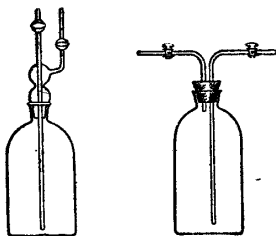


Рис. 11. Сухие газометры.

конденсирующимися газами для перевода их из колбы в другой сосуд используют насос Теплера*.

Небольшие количества газов можно сохранять в стеклянных трубках или колбах небольшой емкости.

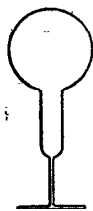


Рис. 12.
Колба для хранения газов.

* Г. Брауер, Руководство по препаративной неорганической химии. Издательство, 1956.

Для хранения сравнительно больших количеств газа можно применить также газометр со ртутным затвором (рис. 13), который дает возможность сохранять большой объем газа при относительно небольшом количестве ртути.

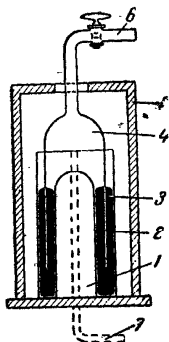


Рис. 13. Газометр со ртутным затвором:

1—внутренний колокол; 2—наружный кожух; 3—ртуть; 4—колокол газометра; 5—деревянный корпус; 6—трубка для подвода и отбора газа; 7—стеклянная трубка для неподвижного соединения газометра с установкой.

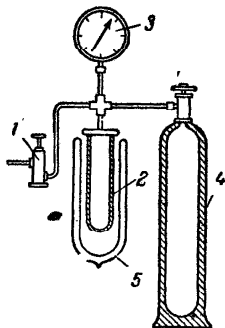


Рис. 14. Установка для наполнения стальных баллонов газом:

1—вентиль; 2—конденсатор; 3—манометр; 4—баллон; 5—сосуд Дьюара.

Внутренний колокол 1 и наружный кожух 2 укреплены таким образом, что между ними остается только узкое кольцевое пространство для ртути. Для подвода газа в газометр и отбора его служит трубка 6, снабженная краном. Движение колокола 4 в вертикальном направлении вверх ограничивается деревянным корпусом 5. Для неподвижного соединения газометра с установкой к газометру необходимо припаять стеклянную трубку 7.

Большие количества легко конденсирующихся газов можно хранить также в небольших стальных баллонах. Схема установки для наполнения баллона газом показана на рис. 14. Перед началом наполнения баллона установку эвакуируют. Газ впускают через вентиль 1 в конденсатор 2, охлаждаемый до необходимой температуры в сосуде Дьюара 5. После того как в конденсаторе сконденсируется достаточное количество газа, вентиль закрывают, и газ испаряется в баллон. За давлением

газа в баллоне наблюдают по манометру 3. Конденсатор и соединительные трубки изготовляют из стали. Наиболее удобными для работы являются игольчатые вентили (рис. 15).

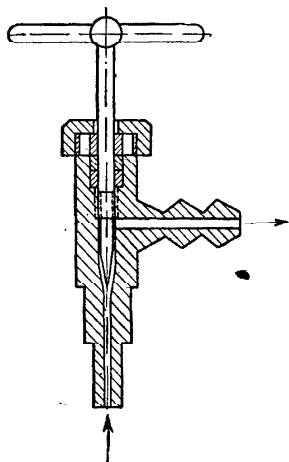


Рис. 15. Игольчатый вентиль.

Запирающие жидкости

Одно из основных требований, предъявляемых при выборе запирающей жидкости, заключается в том, что она должна или не растворять газ или растворять лишь незначительные количества его. Необходимо учитывать также физико-химические свойства получаемого газа и возможное взаимодействие его с запирающей жидкостью, что может привести к разложению газа, его гидролизу и другим побочным реакциям.

В качестве запирающих жидкостей при хранении газов наиболее часто используют воду или, лучше, водные растворы солей, а в отдельных случаях — растворы кислот, глицерин, вазелиновое масло и другие жидкости. Обычно применяют следующие солевые растворы: 20%-ный раствор сульфата натрия, содержащий 2—5% серной кислоты; почти насыщенный раствор хлорида натрия, состоящий из 22 вес. ч. хлорида натрия и 78 вес. ч. воды; насыщенный раствор хлорида кальция, приготовленный растворением хлорида кальция в равном по весу количестве воды при 30 °С (при охлаждении раствора из него выделяется избыток хлорида кальция). Недостатком последнего раствора является его большая вязкость.

Ниже приведены данные о растворимости некоторых газов в 20%-ном растворе сульфата натрия, содержащем 5% по весу серной кислоты:

Газ	SO_2	CO_2	N_2O	C_2H_2	C_2H_4	CH_4
Растворимость* . . .	12,5	0,247	0,146	0,324	0,022	0,0085
Газ	C_2H_6	H_2	CO	O_2	N_2	
Растворимость* . . .	0,0099	0,0067	0,0036	0,0081	0,0045	

* Величина растворимости выражена количеством миллилитров газа (при 0 °С и 760 мм рт. ст.), растворенного в 1 мл запирающей жидкости при 25 °С.

В случае применения воды, водных растворов солей, кислот и т. п., сохраняемые над ними газы насыщаются водяными парами и в дальнейшем требуется их высушивание.

Наилучшей запирающей жидкостью для хранения сухих газов является ртуть, так как газы в ней практически не растворяются. Ее применяют при проведении наиболее точных работ. Вместе с тем надо иметь в виду, что ртуть может вступать во взаимодействие с газами. Кроме того, ртуть имеет ряд недостатков: сравнительно высокую стоимость; большую плотность; ее пары вредны. Последнее обстоятельство особенно необходимо учитывать и при работе со ртутью следует принимать специальные меры предосторожности.

Ртуть, применяемая в качестве запирающей жидкости, при получении и очистке газов, а также для многих других целей, например для наполнения манометров, в затворах и т. д., должна быть предварительно очищена. Ниже приводятся способы очистки ртути и меры предосторожности при работе с нею.

Очистка ртути

Существует несколько способов очистки ртути.

Для очистки от механических примесей ртуть фильтруют через пористые стеклянные фильтры с крупными порами (№ 1 или № 2) или через бумажные фильтры, в нижней части которых иглой прокалывают отверстия по окружности.

Очищенную от механических примесей ртуть подвергают химической обработке. Способ обработки зависит от характера примесей, которые, как предполагают, могут в ней содержаться. Например, если очищают ртуть, ранее использованную в сосудах со смазанными кранами или шлифами, ее обрабатывают при взбалтывании 5%-ным раствором едкой щелочи, затем промывают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой.

Очистку от примеси амальгамированных металлов можно проводить двумя способами: перегонкой в вакууме или обработкой раствором азотной кислоты. Первый способ более эффективен.

Прибор для перегонки ртути в вакууме* показан на рис. 16. В сосуд 1 со ртутью впаяна сифонная трубка, оканчивающаяся сверху резервуаром 2, снабженным обмоткой 3 электрообогрева (снаружи обмотка покрыта слоем асбеста). Пары ртути поступают в холодильник 4 с водяным охлаждением, а затем конденсируются в приемнике 6.

* Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955.

Перегонку ртути проводят при остаточном давлении 60—70 мм рт. ст. Для создания соответствующего разрежения достаточно применять водоструйный насос.

При работе сначала включают насос и создают в приборе необходимое разрежение, затем включают обогрев резервуара 2. Вследствие разрежения ртуть поднимается по трубке в резер-

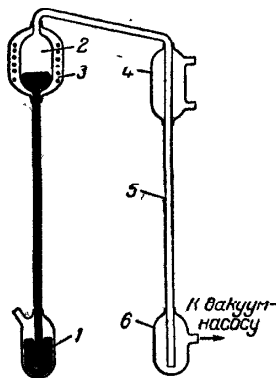


Рис. 16. Прибор для перегонки ртути в вакууме;

1—сосуд со ртутью; 2—резервуар; 3—обмотка электрообогрева; 4—холодильник; 5—трубка; 6—приемник.

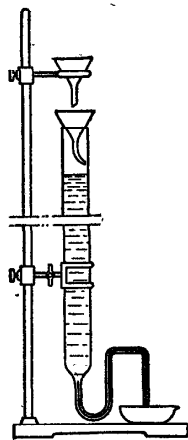
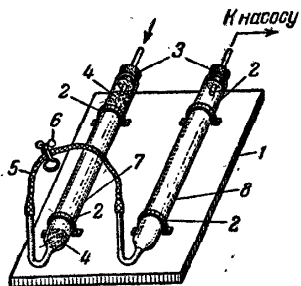


Рис. 17. Прибор для очистки ртути азотной кислотой.

вуар 2 и при достижении температуры около 250°C закипает. Когда в приемнике 6 соберется достаточное количество ртути, так, чтобы она заполнила нижнюю часть приемника выше конца трубки 5, насос выключают и соединяют приемник 6 с атмосферой, осторожно через капиллярную трубку (на рис. 16 не показана) впуская в него воздух. Ртуть в трубке 5 поднимается на высоту, соответствующую атмосферному давлению, и таким образом в приборе в течение всего времени перегонки автоматически сохраняется необходимое разрежение, без дальнейшей откачки.

Очистку ртути разбавленной азотной кислотой проводят следующим образом. Стекланную трубку длиной около 1 м, диаметром 20—25 мм укрепляют в вертикальном положении (рис. 17). Нижняя часть трубки представляет собой изогнутый капилляр. В трубку наливают 5%-ный раствор азотной кислоты.

Схема установки для очистки ртути окислением примесей воздухом показана на рис. 18.



1—подставка; 2—крепления; 3—резиновые пробки; 4—вата; 5—резиновая трубка; 6—зажим; 7—трубка с хлоридом кальция; 8—трубка со ртутью.

Меры предосторожности при работе со ртутью.*

Ртутные манометры должны иметь длину не менее 100—110 см. Для смягчения влияния толчков газа на поднятие уровня

* П. П. Пугачевич, Техника работы со ртутью в лабораторных условиях, Госхимиздат, 1961.

ртути в манометре в нижнюю часть манометра впаивают капиллярную трубку или снабжают манометр ловушкой.

Приборы со ртутью необходимо помещать на хорошо окрашенных металлических противнях.

Для наполнения приборов ртутью их помещают на противнях в вытяжной шкаф.

Очистку ртути (промыывание, дистилляцию) или работы, связанные с ее нагревом, также необходимо проводить в вытяжном шкафу с хорошо действующей вентиляцией (скорость движения воздуха, измеренная анемометром, должна быть не менее 0,5 м/сек).

Пролитую ртуть надо немедленно собрать. Для этого ее сметаю́т щеткой и затем отсасывают с помощью колбы Бунзена, соединенной с водоструйным насосом. Колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена короткая стеклянная трубка; на эту трубку надевают узкую резиновую трубку длиной около 0,5 м, соединенную со стеклянной трубкой, оттянутой в длинный кончик. Можно также использовать обычную коническую или круглодонную колбу, закрываемую пробкой с двумя отверстиями: в одно отверстие вставляют стеклянную трубку, соединяемую с вакуум-насосом, в другое — трубку для отсасывания ртути.

Для этой же цели можно использовать пластинки из меди или белой жести. Предварительно пластинки тщательно промывают спиртом и эфиром для обезжиривания, затем обрабатывают раствором азотной кислоты, промывают дистиллированной водой, высушивают и амальгамируют один конец пластинки, погружая его в ртуть. При прикосновении амальгмированного конца пластинки к каплям ртути они собираются на пластинке.

Мелкие капли ртути можно собирать влажной слабопроклеенной или непроклеенной бумагой. Бумагу с прилипшими каплями ртути переносят в сосуд с водой; ртуть при этом отделяется от бумаги, которую выжимают и снова используют для соби́рания ртути.

Кроме механической очистки от пролитой ртути, применяют очистку химическими методами, основанными на окислении ртути или превращении ее в хлорид ртути (II). Для удаления ртути поверхность (стола, пола и т. п.) обрабатывают 1%-ным раствором перманганата калия, подкисленным соляной кислотой, или 20%-ным раствором хлорида железа (III), или 5%-ным раствором хлорамина*.

* И. И. А б л и ч е н к о в, Хим. пром., № 3, 85 (1951).

Для контроля за содержанием паров ртути в рабочих помещениях необходимо периодически проводить анализы воздуха*. Предельно допустимая концентрация паров ртути в воздухе 0,00001 мг/л.

Запирающие устройства

Если получаемый газ не действует на стекло или на смазку кранов, в установках применяют стеклянные краны различной формы (рис. 19).

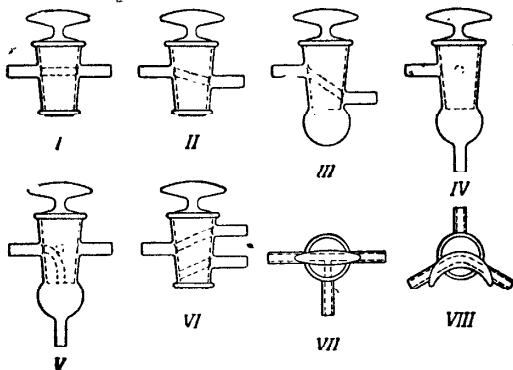


Рис. 19. Стеклянные краны:

I—двухходовой кран; II—двухходовой кран с косым ходом;
III, IV, V—вакуумные краны; VI, VII—трехходовые краны;
VIII—серповидный кран.

В установках, где получение газа проводится при давлении, близком к атмосферному, обычно используют двухходовые или трехходовые стеклянные краны. При работе в вакууме трехходовые краны менее удобны, так как часто являются причиной негерметичности установки. В этом случае применяют специальные двухходовые краны, в которых соприкасающиеся шлифованные поверхности пробки и муфты крана достаточно велики (так называемые вакуумные краны, рис. 19, III, IV, V).

Для уплотнения кранов их смазывают тонким слоем смазки, выбираемой в зависимости от свойств получаемого газа; пред-

* М. В. Алексеева, Б. Е. Андронов, С. С. Гурвиц, А. С. Житкова, Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений, Госхимиздат, 1954; Е. А. Перегуд, М. С. Быховская, Е. В. Гернет, под ред. И. М. Коренмана, Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе, Госхимиздат, 1962.

варительно пробку и внутреннюю часть муфты крана тщательно очищают ацетоном, эфиром или другим растворителем.

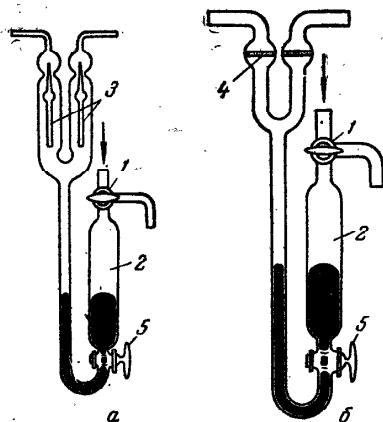


Рис. 20. Ртутные затворы:

а—с поплавком; б—с пористыми пластинками; 1—трехходовые краны; 2—трубки; 3—поплавки; 4—пористые пластинки; 5—двухходовые краны.

зом проход газу. Воздух из трубки 2 откачивают водоструйным насосом.

В ртутном затворе (см. рис. 20,б) поплавки заменены пористыми фарфоровыми или стеклянными пластинками 4, которые хорошо пропускают газ, но не пропускают ртуть.

В качестве затвора применяют также стеклянный вентиль (клапан) (рис. 21), не требующий применения смазки*. Он имеет то преимущество, что газы приходят в контакт только со стеклом, но этот вентиль сложен в изготовлении и для препаративных целей применяется только при работе с некоторыми агрессивными или взрывчатыми газами. Затво-

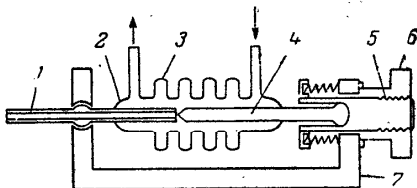


Рис. 21. Стеклянный вентиль:

1—капиллярная трубка; 2—сосуд; 3—стеклянные меха; 4—стеклянная палочка с шлифованным концом; 5—пружина; 6—винт; 7—рама.

* М. В о d e n s t e i n, Z. physik. Chem., 7B, 387 (1930); Г. Б р а у е р, Руководство по препаративной неорганической химии, Издательство, 1956.

ром в вентиле является стеклянный капилляр 1, отверстие которого закрывается шлифованным концом стеклянной палочки 4. Капилляр закрывают и открывают с помощью винта 6 и пружины 5, являющейся амортизатором. Все устройство укрепляют в металлической раме 7. Подвижность капилляра 1 и палочки 4 друг относительно друга достигается благодаря эластичности сосуда 2, снабженного стеклянными мехами 3.

При работе с газами из баллонов для регулирования давления потока газа применяют так называемые игольчатые вентили (см. стр. 20, рис. 15) или газовые редукторы.

Принцип действия редукционного игольчатого вентиля следующий. Винт, вращающийся в направлении по часовой стрелке и против часовой стрелки, уплотняет или, наоборот, выдвигает конус из конической части трубки, по которой поступает газ. Таким образом, при движении рукоятки винта против часовой стрелки создается зазор для прохода газа. Такие вентили могут быть легко изготовлены в любой механической мастерской.

Приготовление смазок для кранов и шлифов

При работе с газами следует уделять большое внимание уплотнению кранов и шлифов. Выбор смазки должен быть сделан с учетом химических свойств газа.

Соответствующие указания о рекомендуемых смазках сделаны во второй части книги при описании методов получения отдельных газов. Здесь приведены лишь способы приготовления некоторых наиболее широко используемых смазок.

В качестве смазки часто применяют чистый вазелин, иногда ланолин или парафин. Еще более эффективны различные смеси.

1. В фарфоровой чашке нагревают 1 вес. ч. пчелиного воска и 4 вес. ч. белого вазелина, тщательно перемешивая до получения однородной массы, и охлаждают.

2. В фарфоровой чашке расплавляют 1 вес. ч. пчелиного воска и 5 вес. ч. безводного ланолина и дают остыть при перемешивании. Для удаления влаги продажный ланолин нагревают в сушильном шкафу при 60—70 °C в течение 1—2 суток.

3. В фарфоровой чашке нагревают 10 вес. ч. белого вазелина и 4 вес. ч. парафина до получения жидкой массы. Продолжая нагревание, к смеси постепенно прибавляют 10 вес. ч. натурального каучука в виде мелких кусочков. После этого смесь выдерживают на кипящей водяной бане до полного растворения каучука и получения однородной смеси; обычно растворение продолжается несколько дней.

В зависимости от желаемой консистенции смазки можно изменять соотношение между количествами парафина и вазе-

лина. Так, например, для получения более жидкой смазки на 10 вес. ч. вазелина берут 2 вес. ч. парафина и 6—8 вес. ч. натурального каучука. Эта смазка очень употребительна, она пригодна и для работы в вакууме, так как обладает очень низким давлением паров: около 10^{-4} мм рт. ст. при 20°C . Однако следует помнить, что смазка на основе вазелина, парафина и каучука очень чувствительна к действию некоторых соединений (углеводородные газы, пары кислот). Кроме того, будучи распределена в тонком слое, она быстро стареет.

Если смазка предназначена для аппаратуры, работающей в высоком вакууме, необходимо удалить из нее растворенные газы; для этого смазку помещают в сосуд, соединенный с вакуумным насосом, и нагревают, одновременно откачивая газы. Затем смазку охлаждают, не прекращая откачивание.

Имеется также ряд других способов приготовления смазок из смеси вазелина, парафина и натурального каучука, например: 16 вес. ч. каучука, 8 вес. ч. вазелина и 1 вес. ч. парафина или 7 вес. ч. расплавленного каучука, 3 вес. ч. вазелина и 1 вес. ч. парафина с добавлением небольшого количества белого воска.

4. Смазку, пригодную для работы с некоторыми органическими газами, в частности с углеводородными, готовят следующим образом: 100 г чистого безводного глицерина смешивают с 29 г крахмала и 4 г маннита и медленно нагревают в фарфоровой чашке до кипения. Затем снимают с огня и перемешивают до тех пор, пока масса не остынет. Недостатком этой смазки является ее гигроскопичность.

5. В качестве смазки для кранов и шлифов иногда применяют концентрированную фосфорную кислоту или фосфорный ангидрид. Последний быстро гидратируется на воздухе и превращается в густую вязкую массу. В некоторых случаях используют также глицерин. Однако все эти смазки вследствие гигроскопичности быстро разжижаются и теряют уплотняющую способность.

6. Очень хорошей устойчивой смазкой, которая может быть использована при работе с агрессивными или легко разлагающимися газами, является фторированная углеводородная смазка (иногда ее называют тефлоновой). Большим достоинством этой смазки является низкое (практически нулевое) давление паров.

7. В отдельных случаях готовят специальные смазки. Например, для работы с хлором или нитрозилхлоридом можно приготовить хорошую смазку, обрабатывая смазку на основе каучука и парафина газообразным хлором и затем нагревая ее длительное время.

Перед смазыванием краны и шлифы тщательно обезжиривают подходящим растворителем, например ацетоном, эфиром или др. Если краны и шлифы ранее смазывали водорастворимой смазкой, ее удаляют ватой, смоченной водой, и просушивают поверхности, протирая их ватой, смоченной в спирте и эфире. Смазку наносят тонким слоем на поверхность шлифа или пробки крана.

Приготовление замазок

Для соединения отдельных частей установки в тех случаях, когда возможно избежать применения шлифов, а применение резиновых трубок недопустимо (например, для соединения стеклянных трубок между собой или для соединения стеклянных и металлических трубок, укрепления электродов и т. д.), иногда применяют различные замазки. Наиболее употребительны следующие замазки.

Термоустойчивые замазки. 1. В фарфоровой ступке растирают 20 г свинцового глета PbO с 5 мл безводного глицерина. Замазку накладывают на соединяемые поверхности, предварительно смазанные глицерином, и выдерживают не менее $\frac{1}{2}$ ч для затвердевания. Для полного затвердевания рекомендуется замазку выдержать еще 1—2 дня. Замазка устойчива при температуре до $250^{\circ}C$.

2. Смешивают жидкое стекло с плавиковым шпатом CaF_2 и тальком до образования густой кашицы. Приготовленную замазку наносят на соединяемые части и высушивают их сначала на воздухе, а затем при нагревании в сушильном шкафу. Замазка, изготовленная из жидкого стекла, выдерживает нагревание до высоких температур.

Кислотоупорная замазка. Смешивают 3 вес. ч. сульфата бария, 2 вес. ч. жидкого стекла и 1 вес. ч. асбеста.

Замазка, устойчивая к щелочам. Смешивают 1 вес. ч. двуокиси марганца, 2 вес. ч. портландцемента, 4 вес. ч. железных опилок и 4 вес. ч. воды.

Быстротвердеющая замазка. Окись цинка (или магнезия) смешивают с 60%-ным раствором хлорида цинка (или соответственно хлорида магнезия). Замазка затвердевает в течение нескольких минут.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗОВ

Измерение давления газов обычно проводят с помощью ртутных манометров.

Существующие методы измерения давления газов можно разделить на абсолютные и дифференциальные. К первой груп-

не относятся методы, которые предусматривают измерение давления в абсолютных единицах, ко второй — методы, в которых измеряют разность между давлением в системе и атмосферным давлением.

Основная разница между абсолютными и дифференциальными манометрами заключается в том, что в абсолютных манометрах один из концов трубки закрыт и наполнен ртутью, другой конец связан с системой, давление в которой измеряют. В дифференциальных манометрах один конец соединяется с системой, в которой измеряют давление, а другой конец сообщается с атмосферой или соединяется с системой, в которой установлено постоянное давление.

Абсолютные манометры

Некоторые конструкции абсолютных манометров показаны на рис. 22 (а, б, в, г).

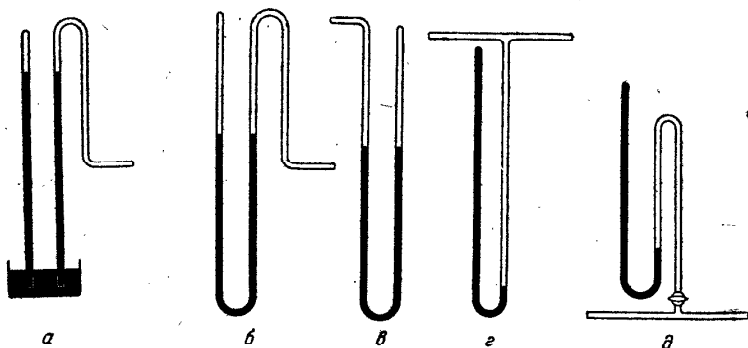


Рис. 22. Ртутные манометры:

а — манометр с барометрической трубкой; б, в — U-образные дифференциальные манометры; г, д — абсолютные манометры.

Если манометр сообщается с атмосферой, ртуть остается в закрытом конце манометра, поскольку атмосферное давление значительно больше, чем давление ртути в закрытом колене манометра (250—300 мм рт. ст.). Однако если к открытому концу манометра присоединить систему с давлением меньше чем 250—300 мм рт. ст., столб ртути сдвигается, создавая «торричеллиеву пустоту» над ртутью в закрытом колене. Таким образом, в системе с низким давлением можно измерить абсолютное давление (выраженное в миллиметрах ртутного столба)

по разности между высотами уровней ртути в обоих коленях манометра.

Абсолютные манометры обычно применяют для измерения давления в пределах от нескольких миллиметров ртутного столба до 300 мм рт. ст. с точностью до 0,1 мм. Удлиняя столб ртути, можно конструировать абсолютные манометры для измерения давления до 760 мм рт. ст.

Для увеличения точности отсчета рекомендуется пользоваться зеркальной шкалой, при этом исключается ошибка вследствие параллакса. Иногда для увеличения чувствительности манометрического отсчета ртуть заменяют менее плотной жидкостью с низким давлением паров (например, *n*-бутилфталатом). Вследствие того, что эти вещества значительно легче ртути, высота их столба в трубке манометра при данном давлении значительно больше, чем высота столба ртути. Однако пределы измеряемых давлений (в единицах давления) при этом значительно уменьшаются.

При очень точных измерениях давления необходимо вносить поправки на температуру, на изменение силы тяжести и на капиллярную депрессию ртути.

Поправка на температуру

Для учета влияния температуры на длину шкалы манометра и плотность ртути показания манометра приводят к постоянной температуре (0°C) по формуле:

$$p_0 = p - \frac{(\beta - \beta')t}{1 + \beta t} p$$

где p_0 — показание манометра, приведенное к 0°C, мм рт. ст.;

p — показание манометра при t °C, мм рт. ст.;

β — коэффициент объемного расширения ртути ($\beta = 0,0001815$ на 1°C);

β' — коэффициент линейного расширения материала, из которого изготовлена шкала манометра (для латуни значение β' равно 0,000184 на 1°C; для стекла — 0,00008 на 1°C).

Кроме этого, необходимо также учесть, что при изменении температуры изменяется давление паров ртути в пространстве над мениском ртути: с увеличением температуры давление паров ртути возрастает и наблюдаемый отсчет по манометру соответственно уменьшается.

Поправка на изменение силы тяжести

Ускорение силы тяжести изменяется на различных участках земной поверхности в зависимости от географической широты и высоты над уровнем моря. На широте 45° (на уровне моря) значение ускорения силы тяжести g равно 980,665 см/сек², для любой другой широты и высоты значение g может быть рассчитано по уравнению:

$$g = 980,665 (1 - 0,0026 \cos 2\varphi - 0,0000002H)$$

где g — ускорение силы тяжести, см/сек^2 ;

φ — широта в градусах;

H — высота над уровнем моря, м.

Отсюда значение давления, приведенное к 45° на уровне моря при 0°C (p_0) вычисляют по уравнению:

$$p_0 = \frac{p}{1 - 0,0026 \cdot \cos 2\varphi - 0,0000002H}$$

где p — отсчитанное по манометру давление, мм рт. ст.

Поправка на капиллярную депрессию ртути

В связи с эффектом капиллярности ртуть, помещенная в трубку манометра, имеет выпуклый мениск, который понижает уровень ртути; следствием этого является уменьшение результатов отсчета. Поэтому в отсчет необходимо внести поправку, величина которой зависит от диаметра трубки и высоты мениска (табл. 1).

Таблица 1

Поправка на капиллярную депрессию ртути

Диаметр трубки мм	Высота мениска ртути, мм								
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
7	0,17	-0,34	0,49	0,62	0,74	0,85	0,95	1,04	1,12
8	0,13	0,27	0,39	0,49	0,59	0,68	0,76	0,82	0,87
9	0,10	0,21	0,30	0,39	0,47	0,54	0,60	0,65	0,70
10	0,08	0,16	0,23	0,30	0,36	0,42	0,48	0,52	0,57
11	0,06	0,11	0,17	0,22	0,27	0,32	0,37	0,41	0,45
12	0,04	0,08	0,12	0,15	0,19	0,23	0,27	0,31	0,34
13	0,03	0,06	0,09	0,11	0,14	0,17	0,20	0,22	0,25
14	0,02	0,05	0,07	0,09	0,11	0,14	0,16	0,18	0,21
15	0,02	0,04	0,06	0,08	0,09	0,11	0,13	0,15	0,17
16	0,02	0,03	0,05	0,06	0,07	0,09	0,10	0,12	0,14
17	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
18	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,07
19	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05

Величину поправки всегда прибавляют к найденному значению давления.

Некоторые специальные абсолютные манометры

Для измерения очень низких давлений (порядка 10^{-3} мм рт. ст. и ниже) применяют специальные абсолютные манометры.

Распространенным манометром является манометр Мак-Леода, конструкция которого показана на рис. 23.

Действие манометра основано на принципе сжатия известного объема газа в капиллярной трубке. При этом первоначально малое давление газа увеличивается и легко может быть измерено.

Работа с манометром проводится следующим образом. Сосуд 13 наполняют тщательно очищенной ртутью и соединяют трубку 1 с системой, давление газа в которой требуется измерить. Трубку 11 трехходового капиллярного крана 10 соединяют с вакуумным насосом. Включив насос, эвакуируют прибор; при этом одновременно эвакуируется пространство над ртутью в сосуде 13 и ртуть в манометрической трубке 9 поднимается. После установления в системе заданного давления (уровень ртути должен находиться на отметке 14) в сосуд 13 впускают воздух через трубку 12 крана 10. Ртуть в трубке 9 медленно поднимается до отметки 5, нанесенной на капилляре 3 на уровне верхнего конца капилляра 2. Отмечают разность уровней ртути (h) в капиллярах 2 и 3.

Предварительно манометр калибруют, т. е. точно устанавливают суммарный объем шара 7 и капилляра 2 от верхней части ртутного мениска в капиллярной трубке 2 до метки 14 ниже бокового отвода 8 шара.

Измеряемое давление газа (p) вычисляют по формуле:

$$p = \frac{V_k}{V_{ш}} h$$

где V_k —объем сжатого газа в капилляре 2, *мл*;

$V_{ш}$ —объем шара от верхней части ртутного мениска в капилляре 2 до метки 14 ниже боковой трубки, *мл*;

h —разность уровней ртути в капиллярах 2 и 3, *мм*.

Перед каждым измерением давления включают вакуумный насос и ртуть в манометре опускают до метки 14.

Если в данном манометре шар имеет объем 200 *мл*, а объем закрытого капилляра 0,2 *мл*, то разница в уровнях ртути в закрытом и боковом капиллярах в 1 *мм* соответствует давлению 0,001 *мм рт. ст.* Максимальное давление, которое может быть измерено с помощью этого манометра (при длине закрытого капилляра 20 *см*), равно 0,2 *мм рт. ст.* Увеличивая объем

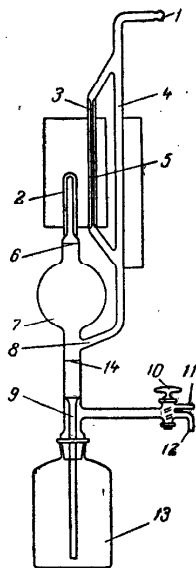


Рис. 23. Манометр Мак-Леода.

1—трубка для соединения манометра с системой, в которой измеряют давление; 2, 3—капиллярные трубки; 4—трубка со шкалой; 5, 6, 14—фиксированные точки; 7—шар манометра; 8—боковой отвод шара; 9—манометрическая трубка; 10—трехходовой кран; 11, 12—трубки крана; 13—сосуд со ртутью.

шара манометра и уменьшая диаметр капилляра, можно увеличить чувствительность прибора, но практически объем шара бывает не более 500 мл, а диаметр капилляра не менее 0,5 мм.

Вследствие того, что в манометре Мак-Леода в качестве запирающей жидкости применяют ртуть, следует иметь в виду, что давление паров ртути при комнатной температуре (около 20 °C) составляет приблизительно $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Таким образом, давления более низкие, чем давление паров ртути, могут быть получены только как разность между общим давлением и давлением паров ртути.

Дифференциальные манометры

Дифференциальные манометры имеют обычно U-образную форму (см. рис. 22,б, в, стр. 30), но они могут также иметь иную форму.

Поскольку один конец таких манометров соединяется с системой, в которой измеряют давление, а другой — с атмосферой, разница в уровнях менисков ртути в обоих коленах соответствует разнице между атмосферным давлением и давлением в системе. Теоретически эти манометры можно применять для измерения давления в больших пределах, зависящих от длины колен манометра.

Для измерения низких давлений применяют специальные формы дифференциальных манометров.

Манометр Пирани. Действие манометра Пирани основано на принципе теплопроводности и связано с тем, что при давлении от 0,001 до 0,1 мм рт. ст. теплопроводность газа пропорциональна его давлению.

Если нагретую до определенной температуры проволоку поместить в атмосферу газа с низким давлением, то температура проволоки снизится вследствие контакта ее поверхности с молекулами газа; при этом пропорционально изменению температуры изменится соответственно сопротивление проволоки.

Таким образом, измеряя с помощью моста Уитстона сопротивление проволоки, пропорциональное теплопроводности газа (и соответственно его давлению), можно определить давление газа. Для того чтобы исключить влияние изменения температуры и напряжения, измерение теплопроводности (сопротивления проволоки) проводят сравнительным методом, помещая такую же проволоку в другую камеру, наполненную воздухом.

Манометр Пирани должен быть откалиброван для работы с данным газом. Калибровочные кривые линейны вплоть до давления около 0,1 мм рт. ст. Калибровку манометра Пирани проводят по манометру Мак-Леода; в систему необходимо вклю-

чить ловушку, чтобы предотвратить попадание паров ртути в манометр Пирани.

Точность измерения давления с помощью манометра Пирани составляет около 5%.

Ионизационные манометры. В последние годы для измерения давления в области высокого вакуума входят в практику работы ионизационные манометры, основанные на принципе ионизации молекул газа под воздействием потока электронов или α -излучения. В пределах определенной области давлений величина ионизационного тока изменяется пропорционально давлению.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ*

Для измерения температуры газов наиболее часто используют термометры и термопары, а также термометры сопротивления.

Для измерения температур в пределах 0—350°C применяют ртутные термометры; для измерения низких температур (в пределах от +20 до —130°C) используют пентановые термометры. Термопары и термометры сопротивления используют для определения как высоких, так и низких температур.

Термометры

В зависимости от необходимой точности измерения и области измеряемых температур используют различные термометры абсолютного и дифференциального типов; некоторые из них дают точность отсчета до 0,001°C.

Если при измерении температуры ртутным термометром не вся ртуть, находящаяся в резервуаре и капилляре, помещается в среде, температуру которой измеряют, необходимо к отсчету ввести поправку на выступающий столб ртути. Величину поправки (c) рассчитывают по уравнению:

$$c = (t - t_1) l_1 (\alpha - \beta)$$

где t — отсчет по термометру, °C;

t_1 — средняя температура выступающего столба ртути (измеряется с помощью вспомогательного термометра), °C;

l_1 — длина выступающего столба ртути в делениях данного термометра;

α и β — соответственно коэффициенты расширения ртути и стекла (среднее значение $\alpha - \beta$ для стекла различного состава принято равным 0,000164).

* М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд. МГУ, 1954.

Термопары

Термопара состоит из двух различных проводников, два конца которых спаяны или сварены вместе. Этот спай помещают в систему, температуру которой измеряют. Два других конца термопары («холодные спаи») посредством проводников связаны с измерительным прибором. Если спаи термопары имеют разную температуру, в цепи возникает электрический ток, возбуждаемый термоэлектродвижущей силой, при чем величина этой силы увеличивается с возрастанием разности температур. Для измерения возникшей термоэлектродвижущей силы применяют потенциометр или чувствительный милливольтметр, сопротивление которого должно не менее чем в 1000 раз превышать сопротивление термопары. Так как измерение температуры термопарой сводится к измерению разности температур между ее спаями, один из спаев должен иметь постоянную температуру как во время калибрования, так и при пользовании термопарой. В качестве постоянной температуры стандартного спая наиболее часто выбирают 0°C ; при измерениях этот спай погружают в смесь льда и воды. Обычно термопару градуируют в единицах температуры ($^{\circ}\text{C}$) на 1 мв.

Если используют специальный потенциометр, имеющий компенсационную цепь, температуру стандартного спая можно свободно изменять.

Термопары имеют то преимущество, что их спаи очень малы по сравнению с шариком термометра; кроме того, они могут быть расположены на любом расстоянии от указывающего прибора: милливольтметра или потенциометра.

Наиболее распространены в практике термопары, изготовляемые из следующих металлов и сплавов:

1. Термопары для средних и низких температур (от -190 до $+800^{\circ}\text{C}$): медь — константан (сплав из 40% Ni и 60% Cu), серебро — константан, железо — константан.

2. Термопары для низких температур (ниже температуры жидкого воздуха): золото — серебро.

3. Термопары для температур до 1000°C ; никель — никель + хром.

4. Для температур выше 1000°C (до 1600°C) применяют термопары: платина — платина + родий (13% родия и 87% платины), платина — платина + иридий.

Термометры сопротивления

Электрическое сопротивление металлов в небольших температурных пределах почти линейно изменяется в зависимости от температуры: при повышении температуры сопротивление уве-

личивается, при понижении температуры — уменьшается. Благодаря этому сопротивление металлов можно использовать как термометрическое свойство для измерения температуры. Наиболее часто для изготовления термометров сопротивления используют платину.

Платиновую проволоку монтируют на рамке из слюды, которую помещают затем в защитную фарфоровую или металлическую трубку. Для измерения сопротивления используют мост Уитстона.

Предложена эмпирическая формула*, по которой может быть рассчитана температура, соответствующая данному сопротивлению.

Предельно достижимая точность измерения температуры платиновым термометром составляет $0,0001^{\circ}\text{C}$. При повышении температуры точность значительно понижается. Для температур в пределах от 100 до 500°C точность составляет $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$, для температур, близких к 1000°C , $\pm 0,1$ — $0,2^{\circ}\text{C}$.

Другие приборы для измерения температуры

Точное измерение температуры может быть осуществлено с помощью термисторов. Последние представляют собой смеси окислов марганца, никеля, кобальта, меди и других металлов, которые формуют в виде шариков или столбиков и затем обжигают.

Термисторы можно рассматривать как полупроводники; они отличаются от металлов высоким отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (около 4% на 1°C), примерно в десять раз превышающим положительный коэффициент металлов.

Термисторы, при включении в схему моста Уитстона в качестве плечей, могут быть использованы для измерения температуры таким же образом, как и термопары. В такой схеме термистор представляет собой сопротивление, величина которого зависит от температуры окружающей среды и оказывает соответствующее влияние на равновесие моста. С помощью термисторов температуру можно измерять с точностью до $0,001^{\circ}\text{C}$.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ГАЗАМИ

При получении и очистке газов всегда следует помнить, что большинство газов принадлежит к числу ядовитых веществ. Некоторые газы (хлористый водород, аммиак, двуокись угле-

* R. H. Mueller, Precision resistance thermometry, Reinhold, N. Y., 1941.

рода и др.), которые в обычном представлении являются безвредными, могут оказывать вредное действие на здоровье человека, если они присутствуют в воздухе в значительных количествах. Надо также помнить, что многие горючие газы, например водород, окись углерода, аммиак, цианистый водород, дициан, ацетилен (и другие углеводороды), образуют с воздухом взрывчатые смеси; неосторожная работа с ними может привести к взрыву.

Ряд специальных мер предосторожности необходимо соблюдать при работе со сжатыми или сжиженными газами.

Во второй части книги при описании физико-химических свойств газов приведены предельно допустимые концентрации их в воздухе, а в случае взрывоопасных газов указаны нижний и верхний пределы взрываемости их в смеси с воздухом. Здесь приводятся только некоторые общие правила по технике безопасности, которые необходимо соблюдать при работе с газами.

Все работы по получению ядовитых газов следует проводить в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой. Очень важное значение имеет герметичность прибора; все соединения в приборе (с помощью шлифов или резиновых трубок) должны быть выполнены с большой тщательностью. После сборки прибор следует испытать на герметичность. Для этого прибор соединяют с водоструйным или масляным вакуум-насосом (между насосом и прибором помещают колонку с твердым высушивающим веществом — силикагелем или пятиокисью фосфора) и ртутным манометром. Затем создают в приборе разрежение. При герметичности прибора положение уровня ртути в манометре при постоянной температуре должно оставаться постоянным.

Установки для получения горючих и взрывоопасных газов помещают вдали от открытого пламени или включенных электрических плиток с открытой спиралью.

Помещения, где проводятся работы с взрывоопасными газами, должны непрерывно вентилироваться. Если горючий или взрывоопасный газ в процессе получения может выделяться из установки, например на выходе из конденсатора, то его удаляют с помощью резиновой или стеклянной (в зависимости от свойств газа) трубки, присоединенной к выходу из установки. Свободный конец трубки выводят за пределы помещения (через отверстие в раме окна) или непосредственно в газоход вытяжного шкафа.

При получении и конденсации ядовитых газов выходящие из конденсатора несконденсированные газы необходимо поглотить соответствующим раствором. Например, для поглощения сероводорода, цианистого водорода и других газов с кислот-

ными свойствами применяют раствор едкого натра; селеноводород и теллуrowодород поглощают раствором серной кислоты и т. д.

Многие ядовитые газы обладают характерным запахом, и благодаря этому присутствие их в воздухе можно легко распознать даже при очень малых концентрациях. Очень часто определение по запаху более чувствительно, чем определение химическими методами. Однако надо помнить о том, что некоторые газы (особенно сероводород) при продолжительном вдыхании ослабляют обоняние и вследствие этого их запах через некоторое время перестает ощущаться. Поэтому надо ориентироваться только на ощущение запаха при первом вдохе воздуха.

Ниже приведены минимальные концентрации некоторых газов в воздухе, которые могут быть обнаружены по запаху:

Газ	Содержание в воздухе мг/л
Цианистый водород	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Аммиак	$7 \cdot 10^{-3}$
Двуокись серы	$7,1 \cdot 10^{-3}$
Сероводород	$8 \cdot 10^{-3}$
Хлор	$1,46 \cdot 10^{-3}$
Двуокись азота	$2 \cdot 10^{-1}$
Окислы азота (смесь $\text{NO} + \text{NO}_2$)	$2 \cdot 10^{-1}$
Фосфористый водород]	$2 \cdot 10^{-1}$

Наиболее опасна работа с ядовитыми газами, не имеющими запаха или обладающими слабым запахом (окись углерода, метан, сероокись углерода и другие), так как утечка их из аппаратуры может быть обнаружена не сразу; при работе с такими газами особенно необходимо соблюдать чрезвычайную аккуратность и осторожность.

В непосредственной близости от места работы с ядовитыми газами необходимо иметь противогаз соответствующей марки (см. стр. 42), которым исполнитель при необходимости пользуется во время работы.

К числу сжатых и сжиженных газов, которыми в настоящее время широко пользуются в лабораторной практике и которые могут быть получены в чистом виде, относятся водород, кислород, хлор, двуокись серы, аммиак, метан, ацетилен, азот, двуокись углерода, фосген, бутан, бутилен, пропан, пропилен, этан, этилен, фреоны, аргон и гелий. При работе со сжатыми и сжиженными газами также необходимо выполнять ряд требований техники безопасности.

Баллоны для сжатых газов представляют собой стальные цилиндрические сосуды различной емкости. Наиболее часто используют баллоны емкостью 20 и 40 л, имеются также баллоны емкостью 12 л. В горловину баллона ввернут вентиль, с помощью которого газ впускают в баллон и затем выпускают.

Вентили для баллонов со сжатыми газами бывают различной конструкции и изготавливаются из латуни (для баллонов с водородом, кислородом, азотом, двуокисью углерода и др.) или стали (для баллонов с хлором, аммиаком, ацетиленом). Впуск и выпуск газа производят через боковой штуцер вентиля, снабженный резьбой. На вентилях для баллонов с горючими газами штуцеры имеют левую резьбу, на всех остальных баллонах штуцеры снабжены правой резьбой. Благодаря этому исключается возможность ошибок, которые при смешивании, например, горючих газов с кислородом могут привести к опасным последствиям.

К вентилю баллона присоединяют редукционный вентиль, позволяющий регулировать давление выпускаемого из баллона газа.

Для того чтобы предупредить возможность ошибочной замены одного газа другим, баллоны окрашивают снаружи в различные цвета и делают соответствующие надписи, а в отдельных случаях наносят отличительные цветные полосы (табл. 2).

Одно из основных требований техники безопасности при работе с газами из баллонов состоит в том, что баллоны должны быть укреплены в специальных стойках или с помощью железных хомутов прикреплены к рабочему столу или вытяжному шкафу, чтобы исключить возможность падения баллона. При падении баллона может произойти взрыв. Из этих же соображений запрещается переносить баллоны на руках; переносить баллоны можно только с помощью носилок или специальных лямок — креплений.

Баллоны со сжатыми или сжиженными газами нельзя помещать вблизи отопительных батарей или нагревательных приборов. Нагревание баллона также может привести к взрыву. Расстояние от радиаторов отопления и других отопительных приборов должно быть не менее 1 м, а от печей и нагревательных приборов с открытым пламенем — не менее 5 м.

Вентиль баллона не должен пропускать газ. При неисправности вентиля баллон должен быть возвращен заводу; самостоятельное исправление вентиля запрещается. Кроме того, запрещается стучать по баллонам металлическими предметами, а также открывать вентиль баллона с помощью ключа.

Газ из баллона нельзя выпускать полностью; давление газа должно составлять не менее 1 атм. Это требование связано с

Таблица 2

Цвета окраски, отличительные надписи и полосы для баллонов с газом

Газ	Окраска баллона	Надпись на баллоне	Цвет надписи	Цвет полосы
Азот	Черная	Азот	Желтый	Коричневый
Аммиак	Желтая	Аммиак	Черный	—
Аргон технический	Черная	Аргон технический	Синий	Синий
Ацетилен	Белая	Ацетилен	Красный	—
Бутилен	Красная	Бутилен	Желтый	Черный
Водород	Темно-зеленая	Водород	Красный	»
Гелий	Коричневая	Гелий	Белый	»
Закись азота	Серая	Закись азота	Черный	»
Кислород	Голубая	Кислород	»	»
Сероводород	Белая	Сероводород	Красный	Красный
Двуокись серы	Черная	Сернистый ангидрид	Белый	Желтый
Двуокись углерода	»	Углекислота	Желтый	—
Фосген	Защитная	—	—	Красный
Фреон 11	Алюминиевая	Фреон 11	Черный	Синий
Фреон 12	»	Фреон 12	»	—
Фреон 13	»	Фреон 13	»	3 красные
Фреон 22	»	Фреон 22	»	2 желтые
Хлор	Защитная	—	—	Зеленый
Этилен	Фиолетовая	Этилен	Красный	—
Все другие горючие газы	Красная	Наименование газа	Белый	—
Все другие негорючие газы	Черная	То же	Желтый	—

необходимостью проведения в некоторых случаях проверочных анализов.

Особую осторожность следует соблюдать при работе с горючими и ядовитыми газами, как, например, с ацетиленом, хлором и др., а также с кислородом.

Баллоны с ядовитыми газами (хлор, фосген и др.) следует хранить в специальных запираемых помещениях. В рабочем помещении их устанавливают вблизи вытяжного шкафа, с хорошей тягой.

Большую опасность в отношении взрыва представляют баллоны с кислородом при неосторожном обращении с ними. При наличии горючих газов или паров в воздухе помещения кислород может образовать с ними взрывчатые смеси. Поэтому запрещается хранить баллоны с кислородом в одном помещении с баллонами, содержащими горючие газы, так как при неплотности вентилей и утечке газов может произойти взрыв.

Перед работой с кислородным баллоном необходимо хорошо вымыть руки. Применяемый вентиль должен быть тщательно

обезжирен. Прокладка вентиля (глет, фольга) должна быть также обезжирена. Запрещается применение прокладок из кожи, фибры и других органических материалов.

Баллоны с кислородом должны быть помещены в местах, где исключено попадание на них масла, промасленных тряпок и других возгорающихся материалов.

Не допускается также совместное хранение баллонов с газами, смеси которых обладают взрывоопасными свойствами, например баллонов с хлором и водородом.

В помещении лаборатории запрещается хранить более одного баллона, наполненного горючим газом.

Защита от действия газов

Для защиты от возможного вредного действия газов, концентрации которых превышают предельно допустимые, используют промышленные противогазы девяти марок с коробками типов БК и БКФ. Противогазы каждой из указанных марок (табл. 3) защищают от определенной группы газов.

Таблица 3

Марки противогазов

Марка	Цвет коробки	Защита от ядовитых газов и паров
А	Коричневый	Пары органических веществ, газы с кислотными свойствами
В	Желтый	Сернистый газ, сероводород, хлористый водород, окислы азота и др.
Г	Желтый и черный	Пары ртути
Е	Черный	Мышьяковистый и фосфористый водород
К	Зеленый	Аммиак
КД	Серый	Смесь сероводорода и аммиака
С	Голубой	Сернистый газ
СО	Белый	Оксид углерода
М	Красный	Все указанные газы (включая оксид углерода) и пары; время защитного действия меньше, чем для противогазов других марок.

Коробки типа БК выпускаются всех указанных марок, коробки типа БКФ выпускаются всех марок, за исключением марки СО. Время защитного действия коробок типа БКФ на 40—50% меньше времени действия коробок типа БК.

Хранение, проверка и зарядка противогазов производятся в соответствии с существующими на данном производстве специальными инструкциями.

При появлении у работающих даже слабых признаков отравления газом необходимо немедленно вывести пострадавшего на свежий воздух и вызвать врача.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Получаемые тем или иным способом газы всегда бывают загрязнены примесями сопутствующих газов, которые могут попасть в чистый газ вследствие протекания побочных реакций или загрязнений извне. Чистота газа и соответственно выбор метода его очистки определяются в зависимости от намечаемого применения газа. В большинстве случаев при использовании газов для препаративных работ наличие небольшого количества примесей не мешает и применения специальных методов очистки, кроме высушивания и удаления основных примесей, не требуется. Значительно более строгие требования к чистоте газов предъявляются при проведении различных физических и физико-химических исследований. Во многих случаях наличие незначительного количества примесей, порядка десятых, сотых или даже тысячных долей процента, уже может оказать специфическое влияние на течение газовых реакций (в частности, каталитических), при проведении термодинамических и других исследований свойств газов и т. д.

Основное требование, которое должно соблюдаться при получении чистых газов, заключается в том, что надо применять чистые исходные вещества, чтобы избежать по возможности побочных реакций с образованием посторонних газов. Большое внимание должно быть уделено чистоте и герметичности применяемой установки, правильному выбору смазки для кранов и шлифов и правильному хранению газа. Следует также иметь в виду, что при исследованиях, проводимых с газами, более целесообразно подавать чистый газ непосредственно из установки для его получения, а не из сосуда для хранения, так как при этом значительно снижается возможность загрязнения газа извне. В любом случае процесс очистки полученного газа включает высушивание, удаление примеси воздуха и специфических примесей, образующихся в данном процессе получения газа.

Высушивание газов

Для высушивания газов используют концентрированную серную кислоту или твердые сорбенты: хлорид кальция, едкий натр или натронную известь, перхлорат магния и фосфорный ангидрид; иногда применяют также силикагель. Реакция между водой и сорбентами протекает с образованием соответствующей

щих гидратов (в случае применения серной кислоты, едкого натра, хлорида кальция, фосфорного ангидрида и перхлората магния); при применении силикагеля происходит физическая адсорбция влаги в порах сорбента. Как в случае хемосорбции, так и физической сорбции высушивающее действие сорбентов ограничено и высушенные ими газы содержат некоторые количества влаги соответственно парциальному давлению водяных паров над сорбентами.

Данные о сравнительной эффективности различных высушивающих веществ и допускаемой скорости потока газов при высушивании приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнительная эффективность высушивающих веществ *

Высушивающие вещества	Парциальное давление паров воды над сорбентом мм рт. ст.	Остаточное содержание влаги в газе мг/л	Максимальная объемная скорость газа **
Пятиокись фосфора	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—
Перхлорат магния (безводный)	—	$5 \cdot 10^{-4}$	43—53
Перхлорат магния (трехводный гидрат)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	65—160
Силикагель	—	$6 \cdot 10^{-3}$	43—59
Едкое кали (плавленное)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	55—65
Алюмогель	—	$3 \cdot 10^{-3}$	—
Серная кислота	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	—
Едкий натр (плавленный)	—	$8 \cdot 10^{-1}$	75—170
Хлорид кальция (плавленный)	1,5	$2 \cdot 10^{-1}$	75—240
Оксид кальция	1,5	$2 \cdot 10^{-1}$	60—90

* J. H. Bower, J. Research. Nat. Bur. Stand., 33, 199 (1944); J. D'Ans, E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.

** Объемная скорость здесь выражена количеством объемов газа на один объем сорбента

Из табл. 4 видно, что эффективное высушивание достигается при небольших скоростях пропускания газа через сорбенты; при этом скорость потока высушиваемого газа должна быть выбрана в зависимости от количества осушающего вещества, помещенного в колонку или трубку. Следует иметь в виду, что для дополнительного высушивания практически сухие газы надо пропускать через осушительную систему особенно медленно, так как чем меньше парциальное давление водяного пара, тем медленнее происходит его поглощение в единицу времени.

Серную кислоту обычно помещают в промывные склянки, твердые сорбенты — в осушительные колонки (рис. 24), в обычные трубки различной длины (внутренним диаметром 12—

15 мм) или в U-образные трубки (рис. 25) с боковыми отводами для входа и выхода газа. Для того чтобы исключить возможность образования каналов в слое высушивающего вещества, по которым может пройти невысушенный газ, осушительные колонки и трубки устанавливают вертикально.

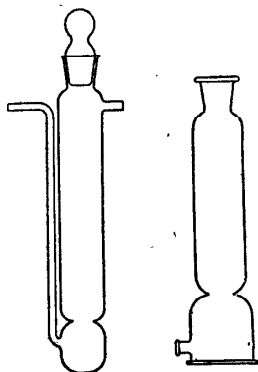


Рис. 24. Колонки для высушивания газа.

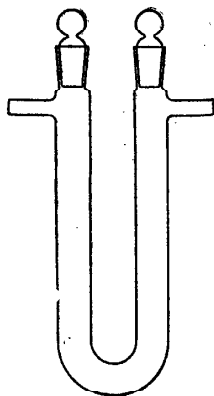


Рис. 25. U-образная трубка для высушивания газа.

Наиболее полное высушивание газа может быть достигнуто при охлаждении его до низких температур с помощью охлаждающей смеси из сухого льда и ацетона (около -80°C) или жидкого воздуха (-190°C). Парциальное давление паров воды составляет: при -80°C $1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.; при -190°C $1 \cdot 10^{-16}$ мм рт. ст. Соответствующее остаточное содержание влаги в газе равно $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-10}$ мг/л.

Для высушивания газа методом охлаждения до низких температур (вымораживания влаги) его пропускают через конденсаторы (рис. 26), погруженные в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью. Температура, при которой можно выделять влагу из газа методом глубокого охлаждения, зависит от температуры сжижения газа при соответствующем давлении. Для удаления влаги из конденсирующихся газов применяют метод фракционной конденсации или дистилляции. Газ конденсируют, охлаждая нижнюю часть конденсатора, и затем испаряют, поместив конденсатор в баню с несколько более высокой температурой. При испарении газа конденсатор должен быть полностью погружен в охлаждающую смесь так, чтобы сконденсированный

в верхней части сосуда водяной пар (кристаллы льда) не могут снова загрязнить газ.

Несмотря на высокую эффективность описанного метода вымораживания влаги, в газах после высушивания часто находят

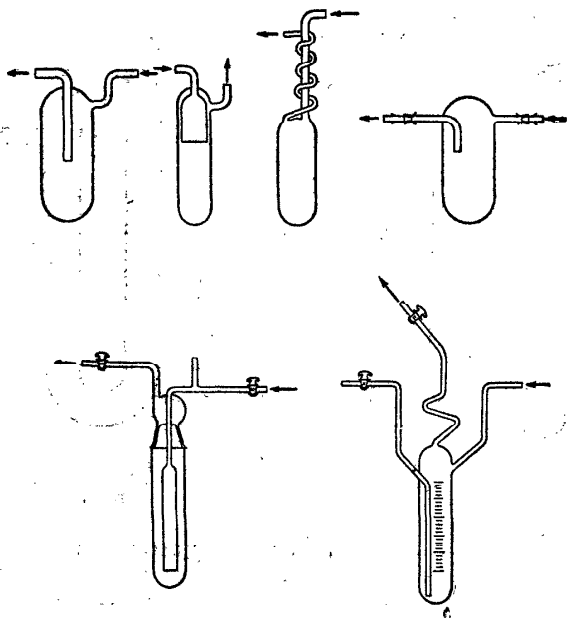


Рис. 26. Конденсаторы.

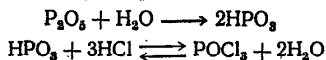
еще следы влаги, так как очень мелкие кристаллы льда могут уноситься газом.

Выбор и подготовка высушивающих веществ

При выборе подходящего вещества для поглощения влаги из газа надо всегда учитывать возможность взаимодействия между высушивающим веществом и газом.

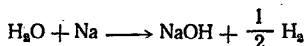
По этой причине часто не может быть использован один из наиболее эффективных поглотителей влаги — пятиокись фосфора, которая реагирует со многими газами. Фтористый водород, хлористый водород и бромистый водород в присутствии влаги взаимодействуют с P_2O_5 , образуя соответствующие лету-

чие галоидные производные фосфора: фторокись, хлорокись и бромокись фосфора. Например



Влажный аммиак также реагирует с пятиокисью фосфора. Кроме того, пятиокись фосфора не пригодна для высушивания непредельных углеводородов, так как способствует их полимеризации с образованием смолистых веществ. Для высушивания аммиака также мало пригодны взаимодействующие с ним хлорид кальция и перхлорат магния.

Иногда рекомендуют применять в качестве высушивающих веществ металлический натрий или калий. Однако этот способ высушивания связан с выделением водорода:



Поэтому применять для высушивания газов натрий и калий нецелесообразно, так как это приводит к загрязнению высушиваемого газа водородом.

Серная кислота не пригодна для высушивания непредельных углеводородов, которые практически полностью ею поглощаются. Имеются указания, что перхлорат магния также поглощает небольшие количества непредельных углеводородов.

Применение силикагеля часто ограничено из-за его высокой адсорбционной способности по отношению к различным высушиваемым газам, особенно углеводородным газам.

Приведенные примеры показывают, что к выбору сорбента для удаления влаги из газа следует относиться весьма серьезно и что правильный выбор сорбента может быть сделан только с учетом физико-химических свойств газа.

Перед применением осушители должны быть соответствующим образом подготовлены.

Серная кислота. Для поглощения влаги из газов применяют концентрированную серную кислоту ($d_4^{20} = 1,84$). Серная кислота даже реактивной квалификации содержит растворенные газы: диоксид серы, воздух, которые могут загрязнять осушаемый газ. Поэтому перед применением серную кислоту предварительно нагревают до появления дыма или, еще лучше, пропускают через нее поток высушенного воздуха для удаления SO_2 и затем нагревают для удаления воздуха.

Хлорид кальция. Целесообразно применять хлорид кальция плавленный (ГОСТ 4460—48) или гранулированный (ГОСТ 4161—48).

Гранулированный препарат предварительно измельчают на небольшие куски (диаметр 4—6 мм), просеивают для удаления пыли и мелких частиц и высушивают в сушильном шкафу при 180—200°C. Температуру медленно поднимают в течение 3—4 ч до 200°C, затем продолжают нагревание при этой температуре еще 4 ч. Нагревание при более высокой температуре может привести к снижению поглотительной способности хлорида кальция вследствие спекания его поверхности.

Для регенерации отработанного хлорида кальция его нагревают при 200°C, как описано выше.

Перхлорат магния. Продажный препарат квалификации чистый (ВТУ МХП 3139—54) представляет собой трехводный гидрат $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в виде гранул или порошка.

Для поглощения влаги из газов применяют трехводный кристаллогидрат $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или безводный $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Для получения безводного перхлората магния продажный препарат нагревают в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при температуре около 200°C в течение 2—3 ч. Получается плав, который после охлаждения измельчают на куски диаметром 4—6 мм. Для полного обезвоживания проводят дополнительное нагревание в вакууме. Для этого препарат помещают в круглодонную колбу, соединенную с масляным вакуум-насосом. Включив насос, создают в колбе разрежение и нагревают препарат сначала при 170°C в течение 3 ч, а затем столько же времени при 220—240°C.

Отработанный перхлорат магния обезвоживают нагреванием в вакууме при указанных выше условиях.

При работе с перхлоратом магния следует иметь в виду, что при нагревании его с некоторыми органическими веществами может произойти взрыв.

Пятиокись фосфора. Пятиокись фосфора, применяемая для высушивания газов, должна быть особенно чистой и не содержать летучих низших окислов фосфора, которые могут служить причиной загрязнения газа.

Очистку имеющейся в продаже пятиокиси фосфора проводят методом возгонки в токе сухого воздуха или кислорода при температуре около 350°C. Для возгонки используют прибор, показанный на рис. 27. Основными частями прибора являются трубка 2 из тугоплавкого стекла (молибденового, кварцевого, пирекс) диаметром 60—70 мм, длиной 500 мм, спаянная или соединенная с помощью шлифа со стеклянной колбой 6 емкостью 2—3 л. В стенке колбы имеется тубус, закрываемый резиновой пробкой, в отверстие которой вставлена трубка, соединяющая колбу 6 с водоструйным насосом. Второй конец трубки 2 закрыт резиновой пробкой с двумя отверстиями: в одно

отверстие вставлена термопара 4, в другое — трубка колонки 1 с хлоридом кальция для высушивания воздуха или кислорода, пропускаемого через трубку. Трубку обогревают с помощью электрообмотки 3.

Очищаемую пятиокись фосфора помещают в фарфоровую или кварцевую лодочку 5 (последняя может быть изготовлена из разрезанной по длине кварцевой трубки) и вставляют ло-

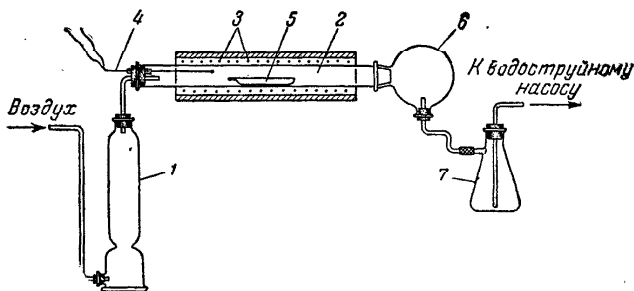


Рис. 27. Схема прибора для возгонки пятиокиси фосфора:

1—колонка с хлоридом кальция; 2—трубка из тугоплавкого стекла; 3—обмотка нагретеля; 4—термопара; 5—лодочка; 6—колба; 7—буферная склянка.

дочку в трубку 2. Включают обогрев и доводят температуру до 300—350°C. Затем включают водоструйный насос и пропускают через трубку воздух или кислород, предварительно высушенный в колонке 1. Возоженная пятиокись фосфора собирается в колбе 6, летучие примеси (в основном трехокись фосфора) частично окисляются при этой температуре кислородом в пятиокись фосфора, а частично уносятся током газа.

Пятиокись фосфора сохраняют в склянке с хорошо притертой пробкой, пробку заливают парафином. Для испытания чистоты препарата пробу P_2O_5 растворяют в воде и кипятят с раствором $HgCl_2$: при отсутствии P_2O_3 в пробе муть не образуется.

Силикагель. Для высушивания газов применяют силикагель мелкопористый марки КСМ (ГОСТ 3956—54).

Предварительная подготовка и регенерация отработанного сорбента заключается в нагревании при 180—200°C в течение нескольких часов (иногда в течение суток). Более быстро можно провести регенерацию силикагеля при нагревании в токе сухого воздуха или азота.

Не рекомендуется проводить нагревание при более высокой температуре, так как при этом меняется структура поверхности силикагеля и ухудшается его поглощательная способность.

Иногда для облегчения индикации отработки силикагеля его пропитывают 5%-ным раствором хлорида кобальта и затем высушивают, как описано выше. Переход окраски из голубой в розовую указывает, что емкость силикагеля по влаге истощена; равновесное давление водяного пара над сорбентом составляет при этом приблизительно 1,5 мм рт. ст.

Оксид алюминия. Активная окись алюминия марки А-1 и А-2 (ГОСТ 8136—56) представляет собой шарики диаметром 4—6 мм. Подготовку и регенерацию отработанной окиси алюминия проводят так же, как и подготовку и регенерацию силикагеля.

Очистка газов химическими методами

Очистку газов от примесей большей частью проводят при пропускании потока газа через поглощательные сосуды, содержащие соответствующие жидкие и твердые поглотители; лишь в некоторых случаях применяют специальные физические методы очистки.

Количество применяемых твердых поглотителей невелико; использование их ограничено вследствие того, что скорость реакции между твердым веществом и газом часто очень мала; жидкие поглотители обеспечивают лучший контакт с газом и более полную очистку. Твердые поглотители желательно применять не в виде порошка, а в виде зерен, гранул, таблеток и т. д. Порошкообразные вещества создают большое сопротивление току газа и поэтому их обычно насыпают в поглощательные сосуды слоями, между которыми помещают слои стеклянных бус, стеклянной ваты, асбестового волокна или отрезки стеклянных палочек.

Поглощательные сосуды для твердых веществ обычно имеют форму колонок или трубок (см. рис. 24 и 25, стр. 45).

Жидкие поглотители помещают в различные промывные склянки. Обыкновенные промывные склянки (рис. 28, 1, 2) обеспечивают достаточно эффективную очистку газа при небольшой скорости его пропускания, не более 10 л/ч (при диаметре трубки 5—6 мм это соответствует прохождению одного пузырька газа в 1 сек). Эти склянки могут быть снабжены шлифами (рис. 28, 1) или могут иметь впаянную внутрь входную трубку (рис. 28, 2). При работе с нестойкими газами склянки с впаянной трубкой более предпочтительны, так как исключают необходимость применения смазок.

Значительно более интенсивное поглощение может быть достигнуто в склянках со смесником в форме спиральной трубки или с пришлифованной спиральной насадкой (рис. 28, 3 и

рис. 28, 4), в которых происходит энергичное промывание газа. Хорошие результаты достигаются также при применении поглотительных приборов с насадкой из стеклянных бус (рис. 28, 5). Однако наиболее эффективны промывные склянки с пористой

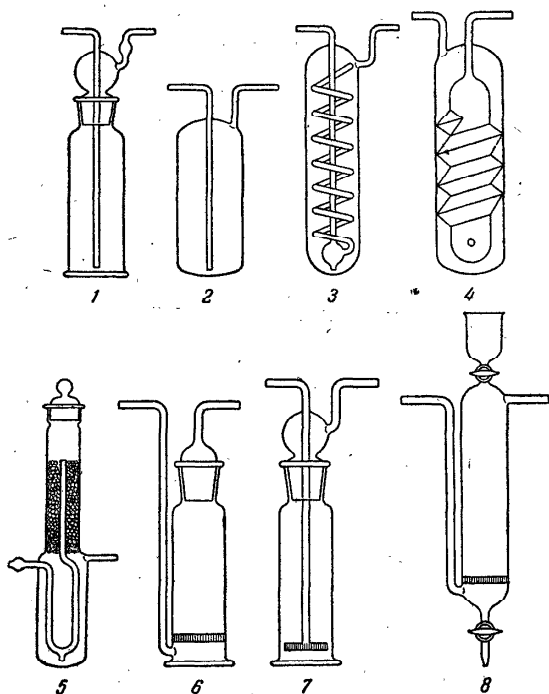


Рис. 28. Промывные склянки:

1, 2—барботажные склянки; 3—склянка со змеевиком; 4—склянка с припаянной спиральной насадкой; 5—склянка с насадкой из стеклянных бус; 6, 7—склянки с пористой пластинкой; 8—колонка с пористой пластинкой.

пластинкой (рис. 28, 6, 7), в которых газ разбивается на очень мелкие пузырьки, и благодаря этому значительно увеличивается контакт между газом и промывной жидкостью. В промывных склянках такого типа скорость газа можно значительно увеличить (до 100 л/ч и более). Можно использовать также колонки с пористой пластинкой (рис. 28, 8).

Очистка газов методами фракционированной ректификации при низких температурах

До последнего времени методы фракционированной ректификации при низких температурах, при атмосферном давлении и в вакууме, были почти единственными для окончательной очистки* газов. Очень чистые газы можно получать путем повторной ректификации, с использованием средней фракции.

Несмотря на широкое развитие за последнее время гораздо более эффективных и быстрых методов хроматографии, методы ректификации при низких температурах не утратили своего значения.

Эти методы широко применяются главным образом в нефтяной промышленности и служат в основном для анализа сложных смесей углеводородных газов.

Здесь не приводится подробное описание приборов для низкотемпературной ректификации. Этот вопрос очень широко освещен в литературе, имеются обзоры работ²⁻¹⁶, проведенных в этой области.

Кроме приборов, описанных в специальной части (см. стр. 299), приводится краткая характеристика двух наиболее известных в практике работ аппаратов: аппарата ЦИАТИМ-51-У и аппарата Подбильняка.

Хотя все эти аппараты предназначены для анализа газовых смесей, они могут быть приспособлены и для очистки газов и для их получения в чистом виде.

На рис. 29 изображена схема усовершенствованного аппарата² ЦИАТИМ-51-У. Подробное описание аппарата и методики работы приводятся в инструкции, прилагаемой к прибору, а также в литературе. Основной частью аппарата является ректификационная колонка 21, детальное изображение ее верхней части (головки колонки) и нижней — (куба колонки) даны на рис. 30 и 31. В колонке происходит процесс разделения газовой смеси на компоненты; сжиженный в кубе колонки газ нагревают; образующийся пар, поднимаясь по колонке, попадает в охлажденную головку колонки и частично конденсируется. Конденсат (флегма) стекает в куб, смачивая насадку колонки. При соприкосновении пара с жидкостью на поверхности насадки происходит частичное испарение жидкости и частичная конденсация пара. При этом пар обогащается низкокипящими, а жидкость — высококипящими компонентами.

* Предварительную очистку газа проводят большей частью химическими методами.

В результате многократного обмена компонентами между жидкостью и паром концентрация наиболее низкокипящего компонента в паре возрастает по мере прохождения пара вверх по

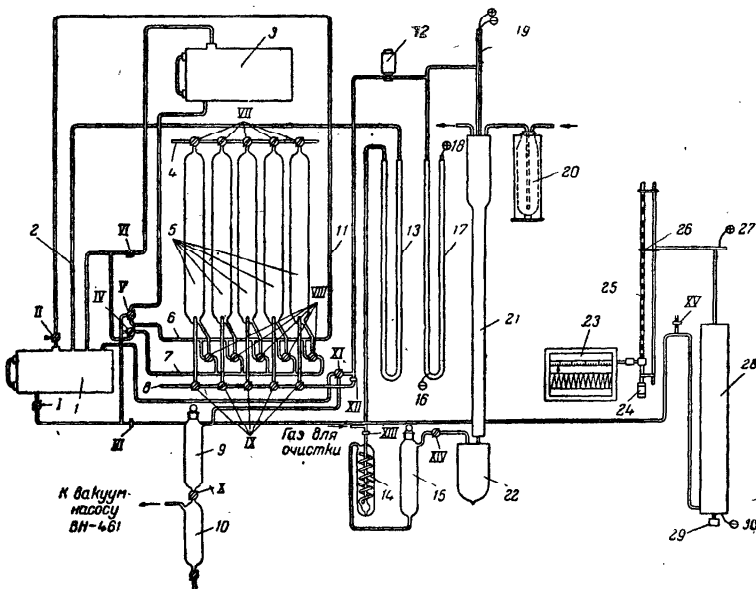


Рис. 29. Схема аппарата ЦИАТИМ-51-У:

1, 3—баки с солевым раствором (запирающей жидкостью); 2, 11—компенсаторные трубки; 4—стеклянная гребенка для отвода газа; 5—галунгованные приемники для сбора фракций; 6—гребенка для ввода солевого раствора; 7—гребенка для вывода солевого раствора; 8—гребенка для ввода газа; 9, 15—колонки с хлоридом кальция; 10—ловушка для масла; 12—предохранительный клапан; 13—ртутный манометр; 14—промывная склянка с раствором КОН; 16, 18—контакты манометра; 17—контактный манометр; 19—термобага; 20—термостатированный сосуд с жидким азотом для охлаждения головки колонки; 21—ректификационная колонка в вакуумной рубашке; 22—сосуд Дьюара для охлаждения куба колонки; 23—потенциометр; 24—электромотор; 25—механизм следящего контакта; 26—каретка механизма следящего контакта; 27, 30—контакты цилиндра; 28—цилиндр для стока солевого раствора; 29—вентиль для слива солевого раствора; I—XV—краны и винтовые зажимы.

колонке. В идеальном случае на выходе из колонки устанавливается постоянная температура, соответствующая температуре кипения чистого компонента, и он отгоняется из колонки в приемник. После того как прекращается отгонка первого компонента, температура повышается, затем устанавливается постоянная температура, соответствующая температуре кипе-

ния второго компонента, и отгоняется второй компонент и т. д. Практически четкость разделения газовой смеси на компоненты зависит от разделительной способности (эффективности) применяемой колонки; эффективность колонки определяется размерами колонки, ее изоляцией, типом применяемой насадки, режимом работы и т. п.

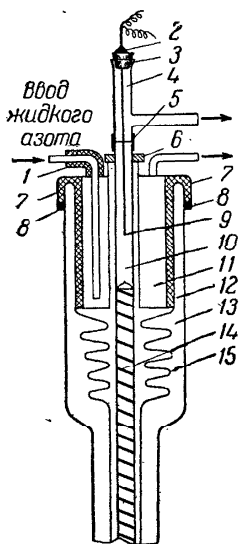


Рис. 30. Схема верхней части ректификационной колонки:

1—изоляция асбестовым шнуром; 2—замазка (глифталевая); 3—корковая пробка; 4—тройник; 5—резиновая трубка; 6—уплотнение асбестом; 7—асбестовая прокладка; 8—изоляционная лента; 9—термопара; 10—ректификационная колонка; 11—металлический дефлегматор; 12—асбестовый шнур; 13—вакуумная рубашка; 14—спиральная набивка; 15—гибкое соединение для компенсации температурных напряжений.

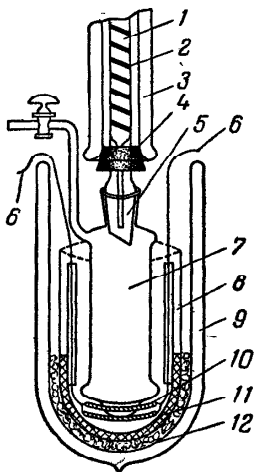


Рис. 31. Схема нижней части ректификационной колонки:

1—ректификационная колонка; 2—спиральная набивка; 3—вакуумная рубашка; 4—корковая пробка; 5—шлиф; 6—провода к электронагревателю; 7—куб колонки; 8—стеклянный сосуд; 9—сосуд Дьюара; 10—электронагреватель; 11—асбест; 12—стеклянная вата.

Колонка аппарата ЦИАТИМ-51-У имеет более эффективную насадку по сравнению с первой моделью аппарата ЦИАТИМ-51. Насадка представляет собой жгут,

скрученный из семи одинаковых спиралей из нержавеющей проволоки диаметром 0,3 мм. Она должна плотно прилегать к стенкам колонки. Применение такой насадки обеспечивает достаточную четкость при разделении смеси, содержащей углеводороды от C_1 до C_6 , на фракции: неконденсирующиеся газы и ме-

тан; этан-этиленовую; пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую и пентан-амиленовую (остаток — углеводороды C_6 и выше).

Аппарат частично автоматизирован, автоматически регистрируются температура и объемы фракций газа, выходящих из колонки. При помощи контактного манометра поддерживается постоянное давление в колонке. Пределы температур, в которых проводится разделение, от -190 до $+16^\circ\text{C}$. Количество газа, которое берут для разгонки, 3—8 л.

Аппарат ЦИАТИМ-51-У может быть использован также для очистки газов. В этом случае требуются только ректификационная колонка с манометром для регулирования давления и вакуумная линия, если ректификацию нужно проводить в вакууме.

Более целесообразно собирать очищенный газ в охлажденный эвакуированный баллон малой емкости (см. рис. 99, стр. 298) и затем переводить газ дистилляцией в обычный стальной баллон, также предварительно эвакуированный. Можно собирать газ в охлаждаемый стеклянный конденсатор любой конструкции (см. рис. 26, стр. 46), из которого в дальнейшем его переводят в баллон (см. рис. 14, стр. 19). Хранение чистых газов над запирающими жидкостями не рекомендуется (см. стр. 17, 308).

Для охлаждения колонки и дефлегматора предпочтительнее (для безопасности работ) применять жидкий азот при очистке газов с температурами кипения ниже -100°C и смеси твердой CO_2 с ацетоном или спиртами, если температуры кипения превышают -100°C . Если приемником чистой фракции является стеклянный конденсатор, то при охлаждении жидким азотом не исключена возможность конденсации кислорода из воздуха; в таких случаях для охлаждения следует пользоваться жидким воздухом. О предосторожностях при работе с жидким воздухом см. стр. 59.

Процесс очистки газа осуществляется более просто, чем процесс анализа. Последний требует разделения газа на фракции и точного измерения количества каждой фракции. При очистке газа отбрасывают первую и последнюю фракции и собирают только среднюю фракцию, температура кипения которой точно соответствует температуре кипения очищаемого газа.

Очистку газа на колонке проводят следующим образом. В кубе колонки (см. рис. 29, стр. 53) емкостью 50 мл и больше конденсируют газ, предварительно очищенный от двуокиси углерода и сернистых соединений (в промывной склянке 14 с 25—30%-ным раствором KOH) и высушенный (в колонке 15 с хлоридом кальция). Скорость подачи газа регулируют зажимом XIII, она не должна превышать 9—12 л/ч. Давление вводимого

в колонку газа 15—20 мм рт. ст. (контролируют по манометру 13, второе колено которого соединено с атмосферой).

Для более полной конденсации газа куб колонки, а также верхнюю часть ее охлаждают жидким азотом. Если во время конденсации газа в колонке повышается давление, то из колонки выпускают неконденсирующиеся газы. После того как в кубе

сконденсируется достаточное количество жидкости (примерно $\frac{2}{3}$ его объема), постепенно нагревают содержимое куба до кипения, для чего медленно опускают сосуд Дьюара 22 с жидким азотом, и затем включают электронагреватель. Одновременно продолжают охлаждать верх колонки, подавая в дефлегматор 11 (см. рис. 30, стр. 54) жидкий азот небольшими порциями. Нагрев куба колонки и охлаждение ее верха регулируют таким образом, чтобы образующийся конденсат (флегма) стекал в куб с равномерной скоростью и полностью смачивал насадку, но не задерживался на ней.

Когда в колонке установится требуемое давление, контролируемое манометром 17 (см. рис. 29), и температура в головке колонки достигнет постоянного значения, отгоняют газ из колонки. Первую фракцию его, содержащую примеси, кипящие

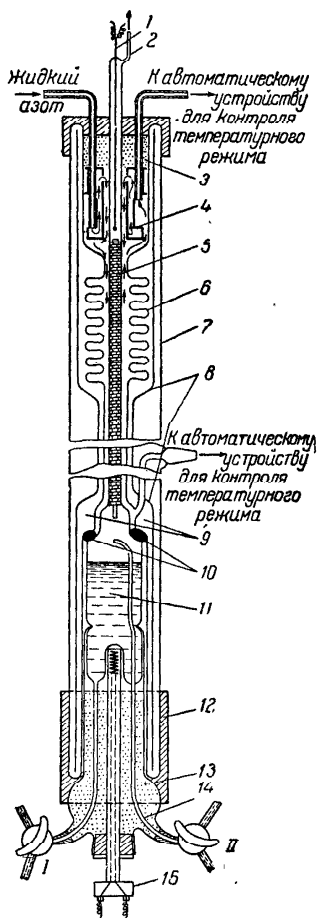


Рис. 32. Схема колонки аппарата Подбильняка:

1—термопара; 2—трубка для отвода паров дистиллята; 3, 13—изоляция из стеклянного волокна; 4—испаритель жидкого азота; 5—ректификационная колонка с насадкой; 6—гибкое соединение для компенсации температурных натяжений; 7—вакуумная рубашка; 8—перфорированный металлический рефлктор; 9—пространство для предварительного охлаждения жидким азотом; 10—стеклянное волокно; 11—съемный куб колонки; 12—резиновая подставка; 14—трубка для ввода газа; 15—выдвигной электронагреватель; I, II—краны.

ниже, чем очищаемый газ, отбрасывают (примерно 25—30% от общего количества сжиженного газа). Среднюю фракцию, температура кипения которой точно соответствует температуре кипения очищаемого газа, конденсируют в эвакуированном баллоне или стеклянном конденсаторе. Остающуюся в кубе последнюю фракцию (25—30%), содержащую высококипящие примеси, также отбрасывают.

Во время ректификации в колонке поддерживают постоянное давление (атмосферное или ниже), а в кубе колонки — равномерное умеренное кипение. Если полученный газ не имеет достаточную степень чистоты, повторяют фракционированную ректификацию средней фракции. Если количество последней недостаточно, проводят предварительно несколько раз фракционирование исходного газа и соединяют полученные средние фракции.

Для окончательного удаления следов воздуха или других примесей, которые могут остаться растворенными в сконденсированном газе, применяют метод повторной фракционированной дистилляции в высоком вакууме при низких температурах с откачкой неконденсирующихся примесей. Принцип метода основан на том, что при замораживании газа в конденсаторе, из очищаемого газа выделяются растворенные примеси (см. рис. 104, стр. 313).

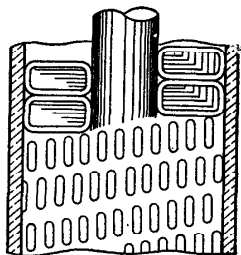


Рис. 33. Насадка в колонке Подбильняка.

На рис. 32 изображена схема наиболее усовершенствованной колонки электронного автоматического аппарата Подбильняка^{11, 12}. В качестве насадки в ректификационной колонке 5 применена сложная проволочная спираль (рис. 33), использование которой основано на принципе образования пленки жидкости между витками проволоки за счет капиллярных сил. Насадка состоит из уложенных винтообразно вокруг центрального стержня проволочных спиралей, намотанных концентрически одна вокруг другой. Ее изготовляют из некорродирующей, лучше всего нихромовой, проволоки диаметром 0,25 мм с зазорами между витками спиралей по 0,25 мм. Вставленная внутрь колонки насадка должна возможно более плотно прилегать к стенкам колонки во избежание стекания жидкости по стенкам. Эффективность этой насадки соответствует 75—100 теоретическим тарелкам на высоту около 35 см.

Для достижения возможно более полной адиабатичности между колонкой 5 и вакуумной рубашкой 7 вставляют перфо-

рированный металлический рефлектор 8. Во избежание поломок колонки предусмотрены гибкие соединения 6 (наподобие мехов), компенсирующие температурные натяжения внутри колонки и вакуумной рубашки.

Контроль за ректификацией почти полностью автоматизирован. Автоматически поддерживаются необходимые температурный режим и скорость отгонки, а также отбор фракций.

На таких колонках возможно четкое разделение этилена и этана; изобутана и изобутилена; α -бутилена и n -бутана, изобутана и n -бутана, изопентана и n -пентана и др.

Получение низких температур¹⁷⁻²⁰

Для конденсации газов в процессе их очистки методами фракционированной дистилляции и ректификации, а также для хранения газов и для вспомогательных физико-химических исследований (определение степени чистоты газов по температуре кипения и плавления, плотности в сжиженном состоянии и т. п.) требуется применение низких температур. Для получения низких температур в лаборатории обычно используют жидкие газы, твердую двуокись углерода (сухой лед) и смеси льда с различными солями.

Составы смесей льда и солей, используемые в тех случаях, когда требуется охлаждение до температур не ниже чем -40°C , приведены ниже:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	-21	от -27 до -30	-40
Лед, вес. ч.	3	3	2
NaCl , вес. ч.	1	—	—
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вес. ч.	—	—	3
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вес. ч.	—	2	—

Для приготовления охлаждающей смеси лед и соответствующую соль хорошо измельчают и тщательно перемешивают. Приготовленную смесь помещают в баню.

При необходимости охлаждения до температур не ниже -80°C применяют твердую двуокись углерода. Сама твердая двуокись углерода охлаждает плохо, так как при нагревании превращается в газообразную двуокись углерода, которая изолирует охлаждаемую поверхность и плохо проводит тепло. Для улучшения теплообмена между охлаждаемой поверхностью и твердой двуокисью углерода пользуются ее смесями с органическими жидкостями. Обычно для этой цели применяют ацетон, метиловый или этиловый спирт.

Сухой лед измельчают в фарфоровой ступке и фарфоровой ложкой вносят в сосуд Дьюара с ацетоном или спиртом до

образования жидкой кашицы. Сначала жидкость «закипает» вследствие очень бурного испарения CO_2 и могут наблюдаться выбросы ее из сосуда, затем охлаждение жидкости идет равномерно. Для предотвращения выбросов жидкости сухой лед вносят очень медленно, небольшими порциями.

Для приготовления охлаждающих смесей с твердой двуокисью углерода *нельзя применять диэтиловый эфир*, так как он легко воспламеняется.

Наиболее низкой температурой, которая может быть получена в обычных лабораторных условиях, является температура жидкого азота (темп. кип. $-195,8^\circ\text{C}$). Однако азот при получении чистых газов, за небольшими исключениями, применяется редко, так как при конденсации газов одновременно из воздуха конденсируется кислород (темп. кип. -183°C), что приводит к загрязнению получаемых газов; кроме того, при конденсации горючих и взрывоопасных газов применение жидкого азота может привести к взрывам при накоплении жидкого кислорода в конденсаторе. По этим причинам в практике для конденсации газов применяют главным образом жидкий воздух.

При работе с жидким воздухом должны быть приняты меры для исключения возможности соприкосновения жидкого воздуха с горючими органическими жидкостями или твердыми веществами, например с корковой пылью. На случай поломки аппаратуры в установке должны быть предусмотрены защитные щиты из листового асбеста, прозрачного листового метакрилата или прозрачного многослойного небьющегося органического стекла.

Большие количества жидкого воздуха сохраняют в металлических сосудах Дьюара обязательно заводского изготовления с надписью «Воздух». Для хранения небольших количеств жидкого воздуха используют стеклянные сосуды Дьюара с двойными посеребренными стенками, пространство между которыми эвакуировано до $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

При работе с жидким воздухом *следует соблюдать чрезвычайную осторожность*.

Очистка газов хроматографическими методами

За последние годы получили широкое развитие хроматографические методы анализа сложных газовых смесей. Хроматографические методы начинают успешно применяться и для препаративных целей — для очистки и получения газов достаточно высокой степени чистоты. Наиболее перспективными в этой области являются методы газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии.

Большое преимущество этих методов перед методами повторной фракционированной ректификации при низких температурах заключается в том, что они дают возможность проводить разделение газовых смесей на компоненты со значительно большей эффективностью на приборах, устройство которых гораздо проще по сравнению с ректификационными установками. При этом время, требуемое для разделения газовых смесей и получения чистых газов, также значительно сокращается.

С помощью хроматографических методов возможно разделение азеотропных смесей газов, что очень ценно, так как разделение их на ректификационных колонках невозможно.

Принцип разделения газовой смеси методом газо-жидкостной хроматографии основан на различной растворимости компонентов смеси в так называемой разделительной жидкости, которой пропитан твердый инертный носитель. Последний не должен обладать адсорбционными свойствами, его назначение — создание возможно большей поверхности нанесенного на него растворителя.

При движении разделяемой газовой смеси через слой твердого носителя (находящийся в колонке) под действием потока инертного газа происходит разделение смеси вследствие различной скорости движения компонентов. Более растворимые в разделительной жидкости компоненты передвигаются медленнее, чем менее растворимые.

Благодаря многократно повторяемым процессам распределения компонентов смеси между неподвижной фазой — разделительной жидкостью на твердом носителе и подвижной фазой — газом-носителем — достигается четкое разделение смеси на компоненты. Они выходят из колонки в определенной последовательности в потоке газа-носителя.

Метод газо-жидкостной хроматографии широко применяют для разделения и анализа сложных смесей углеводородных газов нормального строения и их изомеров, а также для разделения других близких по своим свойствам веществ.

При разделении газовых смесей методом газо-адсорбционной хроматографии используют различие в способности компонентов смеси адсорбироваться на сорбенте. В колонку, наполненную адсорбентом, вводят газовую смесь и пропускают через колонку газ-носитель. При этом скорость движения компонентов разделяемой смеси через слой адсорбента различна, она больше для компонентов, которые трудно сорбируются, и меньше для легко сорбируемых компонентов. В результате происходит разделение компонентов газовой смеси, и они вымываются из колонки газом-носителем в определенной последовательности. И в данном случае высокая разделительная способность хромато-

графической колонки обуславливается многократно повторяемыми процессами адсорбции—десорбции.

Метод газо-адсорбционной хроматографии является наиболее подходящим для разделения и анализа смесей низкокипящих газов (водорода, окиси углерода, азота, кислорода и др.) и легких углеводородных газов.

При применении методов газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии для препаративных целей возникает необходимость отделения примесей и выделения чистого газа (на колонке) из значительно больших объемов пробы по сравнению с теми, с которыми имеют дело при хроматографическом анализе газовых смесей.

Для разрешения этой задачи используют два способа: 1) увеличение диаметра и длины разделительных колонок и 2) очистка отдельных небольших порций исходной смеси с последующим накоплением очищенного газа в соответствующем приемнике.

При осуществлении первого способа необходимо учитывать (на основании проведенных исследований²¹⁻²⁹), что с увеличением диаметра препаративных колонок (выше 10—15 мм) уменьшается их разделительная способность. Это объясняется увеличением неравномерности течения газа по сечению насадки колонки и возникновением в связи с этим диффузии газа в продольном направлении. Полезная радиальная диффузия в результате уменьшается.

С увеличением объема пробы, подаваемой на колонки большего диаметра (18—60 мм), эффективность разделения снижается в меньшей степени, чем в колонках малого диаметра (4—12 мм). В колонках большего диаметра можно увеличить объем пробы, не снижая эффективности колонки, если при этом удлинить колонку (2—4 м).

Можно также значительно снизить отрицательное действие больших объемов пробы, увеличивая количество стационарной (неподвижной) фазы до 20—40% от веса твердого носителя. Хотя при увеличении стационарной фазы разделение ухудшается, все же в отдельных случаях для повышения производительности колонки предпочитают проводить разделение достаточно больших проб на колонке со средней разделительной способностью.

Для повышения эффективности препаративных колонок диаметром 60—75 мм их снабжают перемычками (перераспределителями), установленными по длине колонок примерно на расстоянии 1 м друг от друга. Перераспределители представляют собой полые трубки меньшего сечения. Они служат для уменьшения диффузии газов в продольном направлении. Для умень-

шения стеночного эффекта следует применять твердый носитель более крупного зєрнения (0,5—1,0 мм).

В качестве газа-носителя применяют чаще всего азот, как наиболее доступный и дешевый газ. Скорость газа-носителя оказывает влияние на эффективность разделения. Наилучшая эффективность достигается при меньшей скорости газа.

С увеличением скорости газа возрастают сопротивление и перепад давления в колонке, что ведет к снижению эффективности. Наиболее благоприятными условиями считают те, при которых отношение давлений на входе и на выходе возможно близко к единице.

Препаративные колонки устанавливают вертикально. Длинные колонки имеют U-образную форму. В случае необходимости соединяют последовательно несколько таких колонок с помощью коротких колен. Если требуются колонки большого диаметра (40—80 мм), то предпочитают располагать параллельно (в виде пучка) несколько колонок диаметром по 15—25 мм каждая. Иногда прямые колонки располагают горизонтально. Спиральные колонки применять не рекомендуется, так как при сравнительно большом диаметре разделительная способность таких колонок хуже.

Обобщая приведенные указания о требованиях, предъявляемых к препаративным колонкам укрупненных размеров, можно отметить, что при увеличении диаметра и длины колонок возникает ряд явлений, влияющих большей частью отрицательно на разделительную способность таких колонок. Поэтому вопрос о целесообразности применения колонок больших размеров следует решать в зависимости от конкретных задач.

Большие колонки требуют большого количества наполнителя, что вызывает неудобство при проведении исследований или при разделении различных проб, когда необходимо менять в колонке наполнитель. Кроме того, объемы удерживания (удерживаемые объемы) разделяемых компонентов слишком велики (см. стр. 63).

Более приемлемым и надежным является второй способ — многократного автоматического повторения циклов, включающих подачу порции газовой смеси на колонку, разделение смеси и распределение компонентов, выходящих из колонки, по соответствующим приемникам.

При таком способе применяют колонки диаметром 15—22 мм и длиной 1—4 м. Небольшое увеличение размеров колонок (по сравнению с размерами хроматографических колонок, предназначенных для аналитических целей) дает возможность повысить количество подаваемой на колонку пробы до таких пределов, при которых эффективность колонки не снижается.

Выбор носителя и жидкой неподвижной фазы

В газо-жидкостной хроматографии неподвижную жидкую фазу (разделительная жидкость, растворитель) наносят на поверхность твердого инертного крупнопористого носителя в виде равномерной тонкой пленки.

К носителям предъявляют ряд требований: на них не должны происходить химические и адсорбционные процессы; они не должны растворяться в разделительной жидкости; они должны обладать способностью удерживать на своей поверхности равномерную пленку жидкой фазы и иметь достаточно крупные поры, чтобы обеспечить значительную скорость диффузии разделяемых компонентов в распределенный на поверхности неподвижный растворитель.

В качестве носителей применяют отечественные диатомовые кирпичи марки 500—600 Инзенского и Дабужского заводов, а также предложенные в Чехословакии носители «рысorb» и выпускаемые зарубежными фирмами термоизоляционный кирпич С-22 и «стерхамол»²³.

Размеры частиц носителя также влияют на эффективность колонки. Малые размеры частиц (0,1—0,12 мм) увеличивают время выхода компонентов, и колонка имеет большое сопротивление. Оптимальный размер частиц носителя (зернение носителя) 0,25—0,50 мм.

Применяемые в качестве неподвижной фазы растворители должны быть нелетучи и обладать возможно низкой вязкостью. Они не должны вступать в химические (необратимые) реакции с разделяемыми веществами и газом-носителем. Выбор подходящего растворителя (с наибольшей селективностью) имеет решающее значение в газо-жидкостной хроматографии. Для правильного выбора растворителя необходимо знать величины объемов удерживания разделяемых компонентов. Величины объемов удерживания являются постоянными величинами для данного растворителя при соблюдении определенных условий измерения.

Объем удерживания (удерживаемый объем) отдельного компонента смеси равен объему газа-носителя, который должен быть пропущен через колонку до момента записи максимума пика на хроматограмме (см. стр. 89). Иногда пользуются значениями удельных объемов удерживания, отнесенными к 1 г неподвижной фазы и приведенными к 0°C.

Удобнее всего пользоваться значениями относительного объема удерживания — отношения приведенного объема удерживания данного компонента к объему удерживания стандартного вещества. (Для алифатических и олефиновых углеводоро-

дов в качестве стандартного вещества применяют большей частью *н*-пентан.)

Объемы удерживания определяют опытным путем. Значения²⁴ относительных объемов удерживания для предельных и непредельных газообразных углеводородов на различных растворителях приведены в табл. 5.

Таблица 5

Относительные объемы удерживания для газообразных углеводородов на различных растворителях

Для обозначения растворителей, нанесенных на инертные носители, приняты следующие сокращения:

АП—апиезоновая смазка; ВМ—вазелиновое масло, жидкий парафин; ГТК—гексатриаконтан; ДБФ—дибутилфталат; ДДФ—дицетиловфталат или диизодецилфталат; ДМС—диметилсульфолан (диметилтетрагидроиофен-диоксид); ДМФ—диметилформамид; ДНФ—динонилфталат; ДОС—диоктилсебацнат (диэтилгексилсебацнат); ММ—минеральное масло; ОДП— β , β' -оксидипропионитрил; ПЭГ—полиэтиленгликоль; СКВ—сквалан (2, 6, 10, 15, 19, 23-гексаметил-тетракозан); СМ—силиконовое масло; ТКФ—трикрезилфосфат.

Растворители расположены приблизительно в порядке их полярности; сначала неполярные, затем растворители слабой полярности и высокополярные.

Предельные углеводороды

Растворители	Температура °C	Углеводородные газы и их температуры кипения					
		этан -88,6 °C	пропан -42,1 °C	изобутан -11,7 °C	<i>н</i> -бутан -0,5 °C	неопентан 9,5 °C	<i>н</i> -пентан 36,1 °C
СКВ	25	0,03	0,08	0,20	0,30	—	1,00
АП	50	0,05	0,12	0,24	0,37	0,36	1,00
АП	100	0,07	0,17	0,32	0,46	0,44	1,00
ГТК	78	—	—	0,29	0,39	0,44	1,00
ДБФ	25	0,03	0,10	0,21	0,33	0,33	1,00
ДДФ	50	0,04	0,12	0,25; 0,29	0,35; 0,40	0,41	1,00
ДДФ	100	0,07	0,19	0,38	0,47; 0,48;	0,52	1,00
ДДФ	150	—	—	—	0,53	—	1,00
ДОС	50	0,04	0,12	0,25	0,36	0,39	1,00
ДОС	100	0,08	0,19	0,37	0,49	0,53	1,00
ДОС	150	—	—	—	0,53	—	1,00
СМ	100	0,05	0,14	0,29; 0,30	0,35; 0,42;	0,45	1,00
СМ	150	—	—	—	0,53	—	1,00
ТКФ	25	0,034	0,10	0,21	0,32	0,33	1,00
ДМС	0—15	0,03	0,10	0,20	0,33	—	1,00
ДМС	25	0,04	0,13	0,23	0,38	0,36	1,00
ДМС	50	0,04	0,14	0,28	0,40	0,40	1,00
ДМФ	0	—	—	0,21; 0,22	0,35; 0,37	—	1,00
ДМФ	20	0,04	0,11	0,25	0,36	—	1,00
ОДП	20	0,07	0,18	0,29	0,45	0,41	1,00
ОДП	25	0,10	0,21	0,32	—	—	1,00
ПЭГ	10	0,12	0,25	0,50	0,63	0,50	1,00

Продолжение табл. 5

Этиленовые углеводороды

Растворители	Температура °C	Углеводородные газы и их температуры кипения					
		этилен -103,7 °C	пропилен -47,7 °C	изобутилен -7,0 °C	бутен-1 (α-бутилен) -6,2 °C	транс- бутен-2 +0,88 °C	цис- бутен-2 +3,7 °C
ММ	25	0,017	0,75	0,25	0,25	0,35	0,38
ВМ	30	—	0,1	0,31	0,31	0,38	0,42
АП	50	0,03	0,11	0,31	0,31	0,40	0,45
АП	100	0,07	0,19	0,41	0,41	0,49	0,54
ДДФ	25	0,02	0,09	0,31	0,31	0,43	0,47— 0,49
ДФФ	30	—	0,13	0,37	0,37	0,48	0,55
ДДФ	35—37	0,02	0,09	0,27	0,27	0,49	0,49
ДФФ	40	0,03	0,10	0,31	0,31	0,47	0,53
ДФФ	50	0,04	0,14	0,38	0,38	0,50	0,55
ДФФ	60	—	0,16	0,42	0,42	0,54	0,61
ДФФ	90	—	0,24	0,52	0,52	0,63	0,70
ДФФ	100	0,07	0,21	0,50	0,50	0,62	0,67
ДФФ	125	—	—	0,53	—	0,60	—
ДОС	50	0,04	0,13	0,37	0,37	0,47	0,52
ДОС	100	0,05	0,20	0,49	0,49	0,60	0,64
ТКФ	25	0,03	0,13	0,42	0,41	0,56	0,63
СМ	50	0,04	0,14	0,36	0,36	0,44	0,50
СМ	100	0,06	0,21	0,44	0,44	0,50	0,58
ДФФ	0	0,06	0,24	0,66; 0,74	0,66	0,80; 0,90	1,0; 1,07
ДФФ	20	0,04	0,18	0,50	0,50	0,61	0,71
ДМС	25	0,06	0,23	0,64	0,60	0,78	0,92
ДМС	50	0,09	0,26	0,66	0,66	0,80	0,92
ОДП	20—25	0,14	0,45	1,10; 1,14	1,00	1,30	1,65

Диеновые и ацетиленовые углеводы

Растворители	Температура, °C	Углеводородные газы и их температуры кипения				
		пропандиен -34,3 °C	бутадиен 1,3 -4,5 °C	ацетилен -84,0 °C	метилацетилен -23,0 °C	этилацетилен +8,5 °C
ММ	25	0,11	0,26	0,01	0,08	0,26
ММ, АП	45—50	—	—	0,03	0,16	0,34
АП	50	0,17	0,34	—	—	—
АП	100	0,27	0,46	0,05	0,31	0,46
ДФФ	25	0,18	0,41	0,035	0,20	0,56
ДФФ	37	—	0,47	—	—	—
ДФФ	50	0,25	0,50	0,06	0,28	0,65
ДФФ	100	0,35	0,62	0,12	0,38	0,74
ДОС	50	0,23	0,48	0,06	0,20	0,61

Продолжение табл. 5

Растворители	Температура, °C	Углеводородные газы и их температуры кипения				
		пропандин -34,3 °C	бутадий-1,3 -4,5 °C	ацетилен -84,0 °C	метилацетилен -23,0 °C	этилацетилен +8,5 °C
ДОС	100	0,37	0,62	0,11	0,41	0,70
СМ	50	0,20	—	—	—	—
СМ	100	0,33	—	—	—	—
ТКФ	25	0,33	0,70	0,10	0,46	1,22
ДМФ	0	—	1,78	1,33	3,05	—
			1,92			
ДМС	15	0,71	1,26	0,43	1,42	3,13
ДМС	25	0,71	1,35	0,49	1,43	3,13
ДМС	35	—	1,30	0,48	1,35	2,82
ДМС	50	—	—	0,50	1,41	2,72
ОДП	25	1,55	2,59	—	—	—

Пользуясь значениями объемов удерживания, можно выбрать для разделения газовой смеси наиболее подходящий растворитель, на котором объемы удерживания отдельных компонентов смеси заметно отличались бы друг от друга. Только в этом случае можно достигнуть четкого разделения газовых смесей. Если невозможно подобрать один растворитель, то целесообразно применять две или три последовательно расположенные колонки с различными растворителями или одну колонку со смешанным растворителем.

Для разделения смесей одного гомологического ряда, например предельных углеводородов, олефинов и др., целесообразно применять неполярные растворители, такие, как вазелиновое масло или индивидуальные высококипящие насыщенные углеводороды, — сквалан, гексатриаконтан и др.

При этом объемы удерживания отдельных компонентов изменяются в соответствии с температурами кипения последних, и, следовательно, в такой же последовательности выделяются компоненты смеси из колонки.

Объемы удерживания непредельных углеводородов на полярных растворителях выше, чем предельных с той же температурой кипения. Следовательно, для разделения предельных и непредельных углеводородов можно применять полярные растворители.

Для разделения олефиновых углеводородов, кроме неполярных растворителей, применяют также и растворители с сильной полярностью, например диметилсульфолан.

Нанесение растворителя на твердый носитель

Для нормальной работы колонки необходимо, чтобы вся поверхность носителя была покрыта равномерной однородной пленкой растворителя (неподвижная фаза). Наилучшие и воспроизводимые результаты дает следующий способ нанесения растворителя.

Стеклянную цилиндрическую воронку диаметром 15 см с пористой пластинкой № 4 устанавливают в водяной бане, в которой поддерживают температуру примерно на 10°C ниже температуры кипения растворителя. Можно также равномерно обогреть воронку нагревательной спиралью. Через воронку продувают очищенный и сухой воздух или азот (из баллона) со скоростью 100 л/ч. Не прекращая потока газа, насыпают в воронку 50—250 г высушенного и просеянного носителя и вводят рассчитанное количество растворителя (для препаративных задач целесообразно наносить на 100 г носителя 20 г растворителя), разбавленного чистым петролевым эфиром или диэтиловым эфиром, и слегка перемешивают.

При разбавлении растворителя (разделительной жидкости) следят, чтобы он полностью растворился. Количество разбавителя берут с таким расчетом, чтобы жидкость полностью покрывала твердый носитель.

Температуру воронки поддерживают такую, чтобы весь процесс закончился в течение 10 мин и на воронке остался сухой порошок. В это время массу больше не перемешивают. Через 10 мин температуру повышают на 20°C и массу высушивают в течение 1 ч при постоянном газовом потоке. Затем массу еще высушивают в течение 2—4 ч в сушильном шкафу.

Наполнители в газо-адсорбционной хроматографии

В газо-адсорбционной препаративной хроматографии, применяемой для разделения смесей низкокипящих газов и легких углеводородов, к твердой неподвижной фазе — адсорбенту предъявляются другие требования. Адсорбент должен обладать высокой селективностью адсорбции различных веществ. Его адсорбционные свойства зависят от химической природы и величины поверхности и в значительной степени от пористости. Адсорбент не должен обладать полимеризующим действием.

В качестве адсорбентов наиболее часто применяют окись алюминия, алюмогель, силикагель, активированный уголь и в последние годы — молекулярные сита.

Из различных образцов силикагелей наиболее эффективные результаты при разделении смесей углеводов дают мелкопористые силикагели марок АСМ, МСМ, КСМ.

Для препаративного назначения более подходят силикагели, полученные из чистых реактивов (силиката натрия и серной кислоты), так как они имеют гораздо большую емкость. Для уменьшения полимеризующего действия технических силикагелей рекомендуется удалять из них примеси катиона железа и других катионов отмывкой²⁵.

Молекулярные сита^{26, 27}, которые за последнее время приобретают все большее значение, представляют собой эффективный адсорбент с порами молекулярных размеров. Эти сита могут селективно адсорбировать молекулы, диаметр которых меньше диаметра пор, и не задерживают молекулы большего диаметра. На молекулярных ситах очень четко разделяются смеси низкокипящих газов (водород, кислород, азот, метан, окись углерода).

Наиболее употребительны молекулярные сита двух типов — 4А и 5А (соответствуют адсорбентам с эффективным диаметром пор около 4Å и около 5Å). По своему составу сита типа 4А представляют собой кристаллический алюмосиликат натрия и сита 5А — кристаллический алюмосиликат кальция (относятся к синтетическим цеолитам).

Для разделения и анализа смесей предельных и непредельных углеводов C_3 — C_6 , содержащих также и близкие по свойствам изомеры углеводов, с успехом применяют новый наполнитель²³ для хроматографических колонок, так называемый ТЗК. Он представляет собой специально обработанный трепел Зикеевского карьера или приготовленный из этого трепела термоизоляционный кирпич марки 700—800, к которому добавлено 4—48% (от веса наполнителя) вазелинового масла*.

При изучении свойств наполнителей, изготовленных из трепела Зикеевского карьера, было найдено, что они обладают высокой селективностью адсорбции изомерных непредельных углеводов.

При разделении смесей углеводов на ТЗК достигается высокая эффективность благодаря сочетанию газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии.

Наполнение колонок

Для повышения эффективности хроматографической колонки необходимо правильно наполнить ее твердым носителем. Наполнение (насадка) должно быть плотным, чтобы при прохожде-

* Приготовление наполнителя—см. стр. 322.

нии газа-носителя не образовывались каналы и трещины, если даже колонка находится в горизонтальном положении.

Колонка должна быть заполнена так, чтобы не было вредных объемов. Целесообразно предварительно точно измерить объем колонки и точно взвесить введенный наполнитель, насыпная плотность которого известна. Таким образом, можно воспроизводить плотность наполнения, что очень важно. Кроме того, для получения воспроизводимой плотности насадки нижний конец прямой колонки или колено U-образной колонки жестко скрепляют с вибратором (10—20 гц). На нижнем конце колонки вставляют неплотную (во избежание добавочного сопротивления) пробку из стеклянной или кварцевой ваты или металлической сетки для задерживания наполнителя. Затем постепенно наполняют колонку при непрерывной вибрации. Плотность набивки должна быть такова, чтобы сопротивление колонки и связанный с его увеличением перепад давления на колонке при пропускании газа-носителя были сравнительно небольшими (см. стр. 62).

Аппаратура

Для практического осуществления препаративной хроматографии служат специальные приборы — препаративные хроматографы. По своей схеме они отличаются от хроматографических газбанализаторов.

Из выпускаемых нашей промышленностью аналитических приборов может быть приспособлен для препаративных работ прибор³⁰ ХЛ-2 (хроматограф лабораторный).

На рис. 34 приведена схема той части прибора, которая может быть приспособлена для очистки газов хроматографическим методом. Основными частями хроматографа являются хроматографические колонки 6—9 и детектор 4 (устройство для фиксирования разделения газов). Для детектирования использован метод прямого измерения объемов выделяющихся из колонки газов, разработанный Д. А. Вяхиревым³¹ с сотр. и Янаком^{32, 33} в 1953—1954 гг. и широко используемый ими в более поздних работах^{34—36}. Детектор представляет собой градуированную бюретку типа азотомера, заполняемую 30%-ным раствором КОН. В качестве газа-носителя применяют чистую двуокись углерода.

Вначале из аппарата удаляют воздух продувкой двуокисью углерода. Газовую смесь, подлежащую очистке, подают из бюретки 5 на одну из хроматографических колонок с соответствующим наполнителем, который подбирают заранее опытным путем так же, как и оптимальные условия разделения газовой

смеси: размеры колонки, температуру, скорость пропускания газа-носителя и др.

Если отделение примесей не удастся осуществить на одном наполнителе, то разделение проводят на двух или трех колонках с различными наполнителями.

Пропускают через колонку двуокись углерода, которая при оптимальном режиме последовательно вымывает из колонки

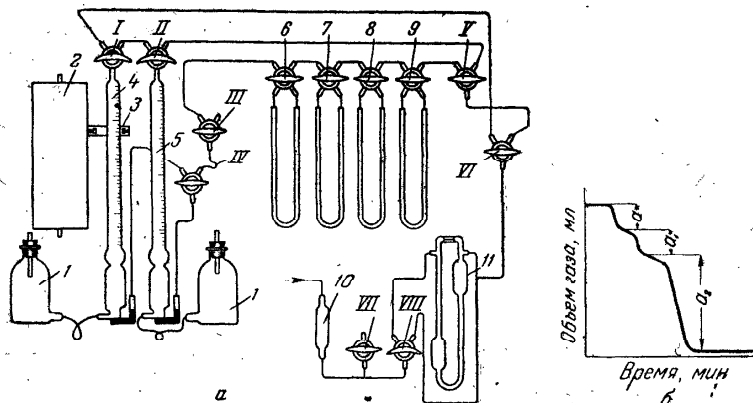


Рис. 34. Схема хроматографического узла лабораторного хроматографа ХЛ-2: а — схема; б — хроматограмма; 1 — напорные склянки; 2 — вращающийся барабан; 3 — каретка; 4 — детектор (градуированная бюретка); 5 — измерительная бюретка; 6 — 9 — хроматографические колонки; 10 — осушитель с CaCl_2 ; 11 — реометр; I—VIII — краны.

примеси и основной компонент. Выходящая из колонки бинарная смесь, состоящая из двуокиси углерода и одного компонента, поступает в бюретку 4, барботируя через раствор КОН. Двуокись углерода поглощается раствором щелочи, а не растворяющийся в щелочи отделяемый газ собирается в верхней части бюретки.

Объем газа фиксируют или визуальным, или автоматическим регистратором фотоэлектрической системы, состоящим из каретки 3, которая движется вдоль бюретки с помощью электромотора. В каретке помещена электролампа с направленным лучом света, на противоположной стороне бюретки находится фотосопротивление. При накоплении газа в бюретке уровень жидкости в ней понижается и луч света, проходя через стенки бюретки, падает на фотосопротивление, при этом включается мотор, который опускает каретку. Когда выделение газа прекращается, каретка достигает уровня жидкости и луч, проходя

через жидкость, отклоняется и не попадает на фотоспротивление. Мотор выключается, и каретка останавливается.

Каретка снабжена пером, которое записывает на вращающемся с постоянной скоростью барабане 2, ступенчатую выходную кривую (хроматограмму): время — объем. Число ступеней на кривой равно числу разделенных компонентов, высота каждой ступени (a , a_1 , a_2) отвечает объему соответствующего компонента (см. рис. 34, б).

Такие ступенчатые кривые характерны для описанного объемно-хроматографического метода. Применяемый при этом методе детектор называется интегральным, так как он указывает общее количество выделенных из колонки газов.

При разделении газовых смесей объемно-хроматографическим методом очень важное значение имеет чистота двуокиси углерода. Чистую двуокись углерода получают из сухого льда. Его быстро измельчают и наполняют им баллон или автоклав (емкостью 2—3 л). Затем отдувают из баллона двуокись углерода в течение 30 мин (для удаления примесей) и плотно закрывают баллон.

При расходе двуокиси углерода баллон термостатируют и поддерживают в нем определенную температуру (слабый подогрев). Полученная таким способом двуокись углерода полностью растворяется в растворах едкого кали. При работе с баллонами необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Для того чтобы хроматограф ХЛ-2 мог быть использован для препаративных работ, должны быть увеличены размеры хроматографических колонок (см. стр. 61). Кроме того, необходимо предусмотреть приспособление для удаления из бюретки фракции чистого газа, время выхода которого из колонки известно при постоянных условиях разделения газовой смеси на колонке.

П р и м е ч а н и е. На хроматографе ХЛ-2 можно разделять и выделять в чистом виде только те газы, которые не растворяются или плохо растворяются в растворе КОН.

Автоматические препаративные хроматографы. Для препаративных работ применяют автоматические хроматографы. На рис. 35 изображена схема установки с хроматографом, применяемым для разделения смесей органических жидкостей³⁷. Такой хроматограф может быть вполне использован для отделения примесей, содержащихся в очищаемом газе, и выделения его в чистом виде.

В этом случае должны быть подобраны соответствующие носитель и неподвижная фаза (при применении метода газожидкостной хроматографии) или адсорбент (при применении

метода адсорбционной хроматографии) и разработаны оптимальные условия выделения примесей из газа.

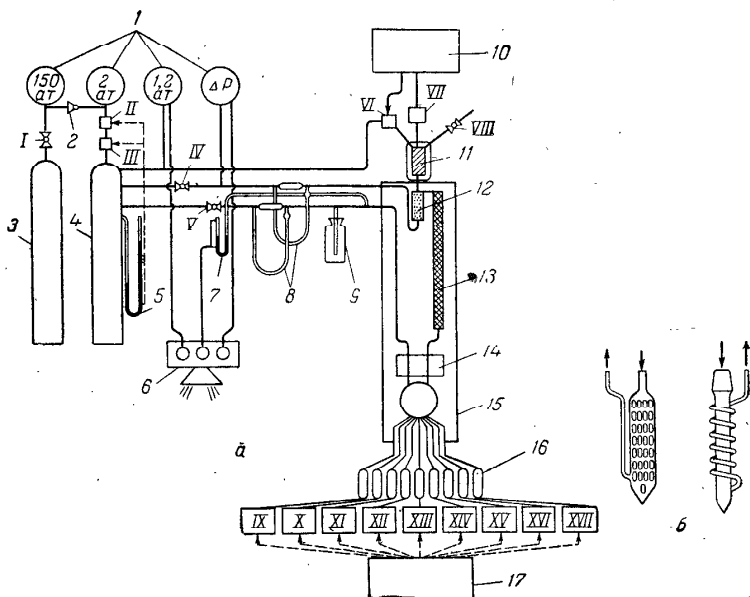


Рис. 35. Хроматограф для разделения смесей:

а—схема; *б*—формы приемников; *1*—манометры; *2*—мембранный редукционный вентиль; *3*—баллон с газом-носителем; *4*—промежуточный баллон с газом-носителем; *5*, *7*—ртутные контактные манометры; *6*—устройство для подачи предупредительного сигнала; *8*—реометры; *9*—склянка для спуска избыточного давления; *10*, *17*—программирующие устройства; *11*—дозатор; *12*—испаритель; *13*—хроматографическая колонка; *14*—детектор; *15*—воздушный термостат; *16*—приемники фракций; *I*, *IV*, *V*, *VIII*—игольчатые вентили; *II*, *III*, *VI*, *VII*, *IX*—*XVII*—магнитные вентили.

При работе с газами отпадает необходимость в испарителе *12* (см. рис. 35, *а*). Автоматическую подачу порций газа осуществляют мембранными вентильми, управляемыми магнитными вентильми, или поршневыми насосами.

Колонку *13* изготавливают из трубки из нержавеющей стали внутренним диаметром 15 мм. Длина колонки составляет 200 или 400 см. В первом случае ее делают V-образной и во втором — W-образной. Колонка с соответствующим наполнителем помещена в воздушный термостат *15* с двойными стенками, изготовленный из нержавеющей стали. Пространство между стенками заполнено теплоизоляционным материалом.

В качестве газа-носителя применяют чистый азот, находящийся в баллонах 3 и 4. Для поддержания постоянного перепада давления Δp в колонке служит ртутный контактный манометр 5. Он соединен с промежуточным баллоном 4, на выходе из которого автоматически поддерживается постоянное давление (избыточное) 1,2 ат. Второй контактный манометр расположен на линии поступления газа носителя в сравнительную ячейку детектора 14 и затем в головку распределителя фракций по приемникам. Он служит для поддержания постоянного давления на этой линии. Скорости потоков газа-носителя регулируют игольчатыми вентилями IV и V (с тонкой дозировкой) и измеряют реометрами 8.

Для измерения концентрации отдельных компонентов смеси, выходящих из колонки с газом-носителем, применяют ионизационный детектор 14.

В хроматографе повторяются автоматически в определенной последовательности следующие операции. На колонку 13 подаются в потоке газа-носителя небольшие заранее выбранные порции газовой смеси, подлежащей очистке. Газовая смесь разделяется в колонке на отдельные компоненты (основной компонент и примеси)* при подобранных заранее (опытным путем) скорости газа-носителя и температуре. Концентрация примесей в газе-носителе непрерывно регистрируется по сигналу детектора 14. Программирующими устройствами 10 и 17 передаются дальнейшие сигналы для автоматического регулирования работы хроматографа. Отдельные компоненты, выходящие из колонки с газом-носителем, направляются в соответствующие охлаждаемые приемники 16, где они вымораживаются.

В результате в приемнике для основного компонента собирается достаточное количество чистого конденсата. В дальнейшем содержимое приемника переводят в стальной баллон для хранения, как указано на рис. 14, стр. 19 и рис. 99, стр. 298.

Существенной частью препаративных хроматографов являются приемники фракций, от их конструкции зависят чистота и выход продукта. Для полного выделения сравнительно небольшого количества вещества из большого объема газа-носителя газовый поток должен иметь турбулентное движение.

На рис. 35,б изображены две формы приемников: приемник с вмятинами и приемник со спиральной трубкой.

Образующийся при вымораживании многих веществ туман осаждается электростатически в специальных приемниках (см. рис. 36,б, стр. 75).

* Не требуется четкого разделения каждой примеси в отдельности, можно лишь подобрать условия четкого отделения примесей от основного компонента.

Амброз и Коллерсон^{38, 39} приводят краткое описание хроматографа для препаративного разделения углеводородных газов С₄. Хроматографическая аппаратура аналогична применяемой для анализов углеводородных газов, только разделительная колонка имеет большие размеры (длина 1 м и внутренний диаметр 15 мм) и в поточную линию включены два соленоидных (магнитных) вентиля — один перед колонкой и другой сразу после детектора. Для автоматического регулирования циклического процесса использовано условие, что при выбранных температуре и скорости прохождения газа-носителя в колонке каждый компонент газовой смеси выделяется через определенный промежуток времени после ввода смеси. Автоматическое устройство состоит из датчика времени (таймера) и 50-точечного избирателя, приспособленного для циклов различной продолжительности и разделенного на 50 одинаковых интервалов. В начале каждого цикла открывается впускной вентиль, и порция газовой смеси поступает на колонку. В момент выделения из колонки первого компонента включается вентиль на выходе и поток газа направляется в соответствующий приемник, где отделяется нужная фракция. Затем вентиль переключается, и остаток примесей вымывается из колонки в атмосферу раньше появления следующего компонента. Для порции подаваемой на колонку газовой смеси ~ 1 г и при скорости газа-носителя 30 л/ч применяется 15—20-минутный цикл. Производительность колонки 70—80 г/сутки.

Для более полной конденсации низкокипящих веществ наполняют приемник активированным алюмогелем и охлаждают сухим льдом. В дальнейшем газ легко выделяется при нагревании. Постоянство времени выделения компонентов смеси достигается тремя факторами: температурой в колонке, скоростью потока газа-носителя и предварительным насыщением газа-носителя применяемым растворителем. При соблюдении этих условий колонка успешно работает в течение нескольких дней.

На рис. 36 представлена еще одна схема автоматически управляемого хроматографа для очистки жидкостей⁴⁰. Такой хроматограф может быть приспособлен и для очистки газов. Так же, как и в описанных выше хроматографах, автоматически повторяются операции подачи пробы вещества на колонку 6 в поток газа-носителя и распределение выходящих из колонки отдельных компонентов по соответствующим приемникам 11.

В приведенной схеме для автоматизации работы прибора использовано более надежное программирующее устройство 14, разработанное Амброзом и Коллерсоном³⁸.

В приемниках предусмотрено электроосаждение тумана, образующегося при конденсации фракций.

В верхнюю расширенную часть приемника (рис. 36,б) вставлены два электрода из нержавеющей стали — один представляет собой цилиндр диаметром 2 мм и длиной 5 см из тонкой листовой стали и второй — стержень диаметром 3 мм, распо-

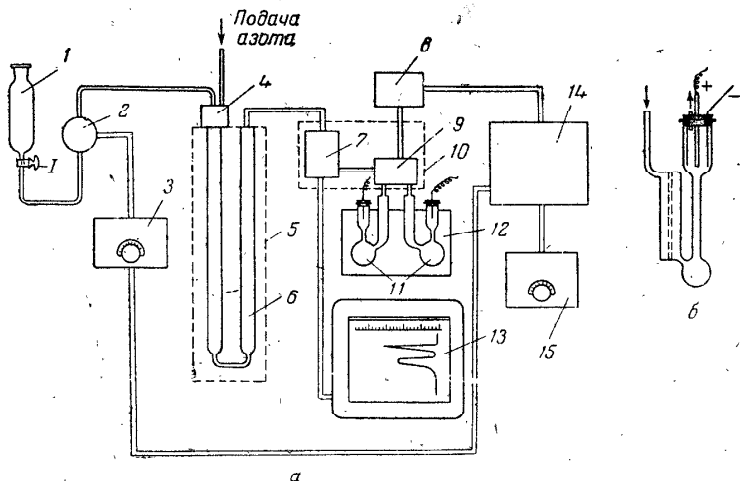


Рис. 36. Хроматограф для препаративных целей:

а—схема прибора; б—приемник; 1—сосуд для подачи пробы; 2—насос; 3—регулирующее устройство к насосу; 4—испаритель; 5, 10—электронечи; 6—хроматографическая колонка; 7—катарометр (детектор по теплопроводности); 8—мотор; 9—вращающийся кран; 11—приемники для фракций; 12—охлаждающая баня; 13—потенциометр; 14—программирующее устройство; 15—датчик времени (таймер); I—кран.

ложенный в центральной части цилиндра. Напряжение постоянного тока, подаваемого на электроды, 7—8 кв. Вредное пространство (в приемнике) для газа-носителя делают возможным меньшим. Распределение фракций в приемники осуществляется посредством автоматически действующего вращающегося крана 9.

На колонку 6 (внутренний диаметр 20 мм и длина 300 см) подают примерно по 1 г пробы. Скорость газа-носителя 400—800 мл/мин. В качестве детектора применен катарометр (детектор, основанный на измерении теплопроводности), являющийся одним из наиболее распространенных в препаративной хроматографии.

Для увеличения стабильности работы и чувствительности катарометра (в условиях сравнительно большой скорости газа-носителя) в катарометр отводится только часть газового потока.

Здесь не приводятся описания конструкций препаративных колонок с большим диаметром. В литературе⁴¹⁻⁴³ эти вопросы освещены достаточно подробно.

Разделение изотопов

Разделение изотопов и их соединений⁴⁴⁻⁴⁷ требует применения специальных методов и часто — сложной аппаратуры, которые обычно мало доступны в широкой лабораторной практике.

В настоящее время для получения стабильных изотопов используют методы дистилляции, химического (изотопного) обмена, термодиффузии, центрифугирования, масс-диффузии, газовой хроматографии, ионного обмена и др. При помощи электромагнитного разделения (масс-спектрометрии) можно получить в небольших количествах все стабильные изотопы, в том числе изотопы водорода, гелия, неона, ксенона.

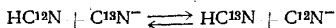
Метод дистилляции

Этот метод широко применяют для разделения изотопов в колоннах. Он основан на различии в составах жидкой и паровой фаз, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Вследствие переноса массы в вертикальном направлении (паром вверх, а жидкостью вниз) фазовое равновесие нарушается. При этом низкокипящий компонент, имеющий при данной температуре более высокое давление паров, концентрируется в газовой фазе в верхней части колонны. В потоке жидкости, направляющемся из верхней части колонны к испарителю (кубу) колонны, накапливаются более высококипящие компоненты. Эффективная дистилляция достигается при циркуляции потоков с отбором небольшой части обогащенного потока. Остальная часть (флегма) возвращается в колонну путем дефлегмации или испарения. В случае разделения изотопов флегмовое число (отношение количеств жидкости, возвращаемой после конденсации в верхнюю часть колонны, к количеству отбираемой жидкости) имеет очень высокое значение.

Изотопный обмен

В основе метода изотопного обмена лежит применение обменных реакций, при которых вследствие небольшого различия в химических свойствах изотопов достигается их разделение (константа равновесия K отличается от единицы).

В качестве примера можно привести реакции:



$$(K_0 \text{ } ^\circ\text{C} = 1,046)$$



$$(K_{25} \text{ } ^\circ\text{C} = 1,61)$$

Коэффициент разделения (α) определяется соотношением:

$$\alpha = \frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{y}{1-y}} = \frac{X}{Y}$$

где x — концентрация изотопа в обогащенной фракции в атомных долях;

y — концентрация изотопа в обедненной фракции в атомных долях.

Величины $X = \frac{x}{1-x}$ и $Y = \frac{y}{1-y}$ выражают относительные концентрации.

Эффект, получаемый вследствие различия в свойствах изотопов, обычно мал (за исключением изотопов водорода и гелия); поэтому коэффициент разделения α имеет значение, близкое к единице.

Термодиффузия

Термодиффузионный метод сравнительно широко применяют в лабораторной практике вследствие удобства работы и простоты аппаратного оформления. Этот метод используют для обогащения или полного разделения изотопов ряда элементов. С его помощью получены газы с концентрациями изотопов O^{18} , N^{15} , C^{13} , Ne^{20} , Ne^{22} , Cl^{35} , Kr^{84} , Kr^{86} выше 99,5%.

Принцип разделения основан на том, что при наличии градиента температур в смеси газов возникает градиент их концентраций. Высокая степень разделения достигается с помощью противотока легкой и тяжелой фаз, возникающего в термодиффузионной колонне, в которой одна из стенок имеет высокую температуру, а другая — низкую. Восходящий конвекционный ток, возникающий в нагретой части колонны, можно рассматривать как легкую фазу; нисходящий ток, образующийся у холодной стенки колонны, играет роль тяжелой фазы.

Недостатком термодиффузионного метода является низкая производительность колонн, обусловленная необходимостью поддержания ламинарных условий в нисходящем и восходящем газовых потоках во избежание их перемешивания.

Масс-диффузия

Метод основан на различной скорости диффузии двух разделяемых изотопов в потоке третьего газа; в качестве последнего обычно используют легко конденсируемые пары (ксилол, нитробензол и др.). При наличии градиента концентрации разделительного газа создается противоположно направленный градиент концентрации легкого изотопа, имеющего более высокий коэффициент диффузии.

Метод использован для разделения изотопов неона, водорода, аргона, азота и углерода (в виде метана) и др.

Центрифугирование

Газовая центрифуга также является аппаратом типа колонны. Ее разделительное действие основано на накапливании тяжелого изотопа на периферии колонны под действием центробежной силы. Благодаря противотоку легкой и тяжелой фаз достигается высокая эффективность разделения газов-изотопов.

Метод применен для разделения изотопов криптона и ксенона.

Как и в методе термодиффузии, производительность ограничена вследствие необходимости работать при ламинарном режиме.

Электролиз

Метод применяют главным образом для разделения изотопов водорода. Значение коэффициента разделения (α) очень велико и составляет для дейтерия 5—10, для трития 14.

Другие методы

Для разделения изотопов применяется ряд методов, в основе которых лежат процессы адсорбции, абсорбции и ионного обмена. В этом случае разделение изотопов представляет собой периодический процесс.

Методом низкотемпературной адсорбции на силикагеле проведено разделение изотопов водорода. С помощью ионообменных смол получен тяжелый изотоп азота¹⁵ (содержание около 90%).

Имеются указания на применение фотохимического разделения изотопов.

ИСПЫТАНИЕ ЧИСТОТЫ ГАЗОВ^{48—59}

Чистоту газов определяют методами химического анализа или различными физическими методами, основанными на измерении физических констант твердой, жидкой или газовой фазы.

Обычно содержание примесей в газе после очистки составляет значительно менее 1 объемн. %; поэтому из химических методов в основном применяют колориметрические методы, использующие чувствительные специфические цветные реакции газов. Однако применение химических методов часто ограничено из-за протекания мешающих побочных реакций с получаемым газом.

Например, примесь кислорода в азоте и водороде можно определить колориметрическим методом по реакции с солями меди (1) при его содержании $1 \cdot 10^{-3}$ % объемн. (при объеме пробы 0,5 л). Однако колориметрические методы не пригодны для определения примеси кислорода в хлоре, сероводороде, цианистом водороде, двуокиси углерода и в некоторых других газах. Определение примеси окиси и двуокиси углерода невозможно проводить в присутствии всех газов с кислотными свойствами. Определению примеси хлора мешают газы, обладающие окислительными или восстановительными свойствами: двуокись азота, озон, двуокись серы, сероводород и другие. Подобные случаи довольно часты и они вынуждают экспериментатора для оценки чистоты газов применять большей частью физические методы.

Химические методы анализа газов подробно описаны в монографиях по газовому анализу^{3, 4, 48, 49} и здесь не приводятся; необходимые ссылки даны в соответствующих разделах второй части книги.

Также подробно описаны в специальных руководствах инструментальные физические методы анализа (спектральный анализ, интерферометрия, измерение теплопроводности газов и др.). Ниже кратко излагаются важнейшие физические методы определения чистоты газов, наиболее часто используемые в препаративной химии газов: определение плотности газа и жидкой фазы, измерение давления паров жидкой фазы, измерение температуры плавления.

Определение плотности газа

Метод взвешивания. Взвешивают определенный объем газа; из полученного результата находят плотность газа (d) по формуле:

$$d = \frac{m}{V_0}$$

где m — масса газа, г;

V_0 — объем газа, приведенный к нормальным условиям, см³.

Для определения используют стеклянную круглодонную колбу емкостью 200—300 мл (емкость колбы должна быть точно известна), соединенную с вакуум-насосом и ртутным манометром. Колбу эвакуируют, отмечают остаточное давление воздуха в ней и наполняют газом. Снова отмечают давление в колбе и взвешивают ее; одновременно отмечают температуру газа.

Объем газа при нормальных условиях (V_0) равен:

$$V_0 = \frac{273V(p_2 - p_1)}{760(273 + t)}$$

где V — емкость колбы, мл;

p_1 и p_2 — давление в колбе до и после отбора пробы газа соответственно, мм рт. ст.;

t — температура газа, °C.

Метод взвешивания дает точные результаты, но требует значительного объема газа и сравнительно длителен.

Метод истечения газа. Метод основан на законе истечения газов из малого отверстия, согласно которому отношение времени истечения равных количеств двух газов из одного и того же отверстия при одинаковом давлении и одинаковой температуре равно отношению квадратных корней из значений плотностей обоих газов. Если известна плотность воздуха (d_v), можно вычислить плотность газа (d_r) из соотношения:

$$\frac{d_r}{d_v} = \frac{\tau_r^2}{\tau_v^2}$$

где τ_r и τ_v — время истечения газа и воздуха соответственно.

Отсюда

$$d_r = d_v \frac{\tau_r^2}{\tau_v^2}$$

Метод пригоден главным образом для измерений относительных плотностей газов; он также требует больших количеств газа. Погрешность метода составляет $\pm 2\%$.

Применяемые для измерений приборы — эффузиометры имеют различную конструкцию. Устройство эффузиометра^{2,3} показано на рис. 37.

Основной частью прибора является стеклянная трубка 1, соединенная в верхней части с металлическим трехходовым краном 2; нижний конец трубки 1 открыт. В верхней и нижней частях трубки 1 имеются сужения с нанесенными метками. Для защиты от поломки трубка 1 заключена в металлическую трубку 5, имеющую прорезы, через которые можно видеть метки на трубке 1. Один из отростков крана 2 соединен с источником

газа, а другой с трубкой (на рис. 37 не показана), в которой находится платиновая пластинка с небольшим отверстием. Весь прибор помещен в стеклянный цилиндр 6, наполненный дистиллированной водой.

Определение сводится к измерению скорости истечения газа, находящегося в трубке 1 (в объеме между двумя метками), через отверстие в платиновой пластинке. Определение является относительным: сначала измеряют скорость истечения воздуха, а затем скорость истечения исследуемого газа.

В трубку 1 набирают газ (или воздух). Для этого ставят кран 2 в положение I, при котором трубка 1 соединена с атмосферой, и вода из цилиндра 6 поступает в трубку 1. Наполнив трубку водой, кран 2 ставят в положение II, а затем, соединив правый отросток крана с источником газа, снова ставят кран в положение I; газ входит в трубку и уровень воды в ней понижается. После того как уровень воды опустится на 1—2 см ниже метки внизу трубки 1, кран 2 ставят в положение II, а затем в положение III; при таком положении крана трубка 1 соединена с платиновой диафрагмой и газ из трубки выходит через отверстие в ней, а в трубку поступает вода из цилиндра. По секундомеру отмечают время перемещения уровня воды в трубке 1 от нижней метки до верхней.

Определение повторяют не менее трех раз с воздухом и газом и берут средние значения времени их истечения.

Измерение плотности газа посредством газовых весов. Очень точное измерение плотности газа можно провести, пользуясь газовыми (молекулярными) электромагнитными весами. Удобство этого метода заключается в том, что для определения требуется всего лишь несколько миллилитров газа. Метод очень чувствителен. Конструкция весов и методика работы с ними подробно описаны в литературе^{3, 49}.

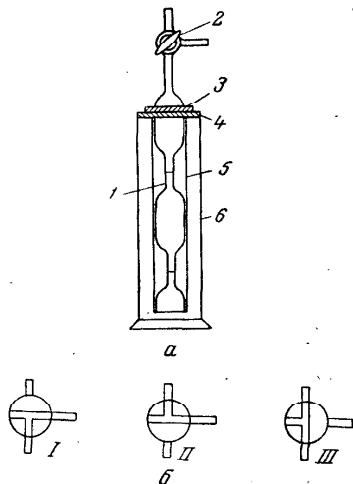


Рис. 37. Эффузиометр:

а—схема; б—положения крана; 1—стеклянная трубка; 2—трехходовой кран; 3—гайка для крепления трубки; 4—металлическая крышка цилиндра; 5—металлическая трубка; 6—стеклянный цилиндр.

Определение плотности жидкой фазы⁵⁰⁻⁵³

Для определения используют градуированную капиллярную стеклянную трубку, нижняя часть которой расширена в виде шарика емкостью около 1 мл (рис. 38). Трубку предварительно калибруют взвешиванием со ртутью. Затем конденсируют в трубке определенный объем или известное весовое количество газа так, чтобы объем полученной жидкости можно было измерить в градуированной части трубки. Зная вес сконденсированного газа, рассчитывают плотность жидкой фазы при температуре измерения.

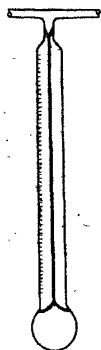


Рис. 38.
Схема прибора для измерения плотности сжиженного газа.

Вследствие того, что часть газа находится в несконденсированном состоянии над жидкой фазой (соответственно давлению паров сжиженного газа и объему, занимаемому газом над жидкой фазой), желательно проводить измерения при возможно более низкой температуре; кроме того, свободный объем трубки над жидкой фазой должен быть небольшим.

Измерение давления паров жидкой фазы⁵⁴⁻⁵⁹

Для проведения этих измерений необходимо отсчеты давлений делать при практически постоянной температуре. Для этого используют низкотемпературные бани (криостаты), в которых температура изменяется очень медленно (около 1°C в течение 30—40 мин).

Давление паров жидкой фазы может быть измерено на приборе, показанном на рис. 39. Перед началом измерений прибор эвакуируют через кран 6 (положение IV) с помощью насоса Теплера (на рисунке не показан). Затем закрывают кран 5, а кран 6 ставят в положение I, при котором насос Теплера отъединен от остальной установки. Шарик сосуда 7 погружают в сосуд Дьюара с жидким воздухом и впускают в прибор газ, который конденсируется в шарике. Для удаления остатков газа кран 6 ставят в положение II (соединяют сосуд 7 с насосом Теплера (на рисунке не показан). Затем закрывают кран 5, а (положение I), открывают кран 5 и перемещают сосуд Дьюара с жидким воздухом от сосуда 7 к трубке 2, погружая последнюю в жидкий воздух. Газ конденсируется в трубке 2, после чего снова открывают кран 6 (положение III), сообщая левую

часть прибора с насосом Теплера. После того как в системе установится вакуум, закрывают кран 5 и трубку 2 оставляют на 5 мин в жидком воздухе. Если давление, наблюдаемое на манометре 1, не изменится, его отмечают как давление паров жидкости при температуре жидкого воздуха.

Затем сосуд Дьюара с жидким воздухом заменяют сосудом Дьюара, наполненным лигроином или эфиром, охлажденным до

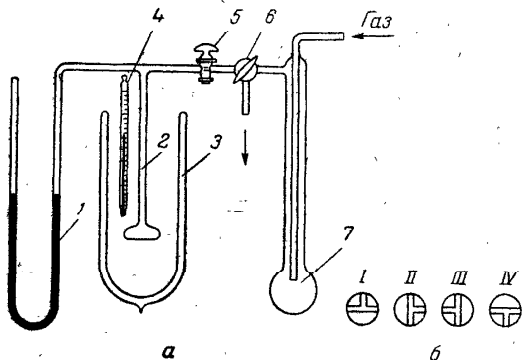


Рис. 39. Прибор для измерения давления насыщенных паров:

а—схема; б—положения крана 6; 1—манометр; 2—трубка для конденсации газа; 3—сосуд Дьюара; 4—термометр; 5—кран; 6—трехходовый кран; 7—сосуд для конденсации газа.

—110°C с помощью медного змеевика, через который пропускают жидкий воздух. Температура такой охлажденной жидкости поднимается очень медленно; ее измеряют пентановым термометром, отмечая одновременно посредством манометра 1 давление паров, соответствующее различным значениям температуры.

Другая форма прибора для измерения давления паров жидкой фазы показана на рис. 40. Манометрическая трубка 2 диаметром 10 мм, длиной 900 мм расширена вверху в виде шарика 3 (емкостью 45 мл); с помощью гибкой стеклянной спирали 5 она соединяется с трубкой 6 длиной 650 мм, снабженной в нижней части расширением 7. Для предварительного эвакуирования прибора, а затем для наполнения его исследуемым газом служит отрезок 4.

Работа на этом приборе проводится так же, как и на приборе, описанном выше.

Полученные значения давления (p) и абсолютной температуры (T) наносят на график в координатах $\lg p - \frac{1}{T}$ и по этим точкам строят кривую. Затем экстраполяцией находят по кривой температуру кипения газа. Сопоставление найденных значений температуры кипения с известными из литературы данными дает возможность судить о чистоте газа.

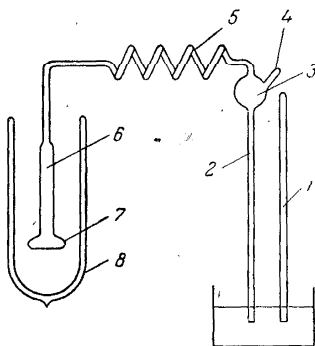


Рис. 40. Схема прибора для измерения давления насыщенных паров:

1—барометрическая трубка; 2—манометрическая трубка; 3—шарик; 4—отросток для эвакуирования прибора и наполнения его газом; 5—стеклянная спираль; 6—трубка для конденсации газа; 7—расширение в трубке; 8—сосуд Дьюара.

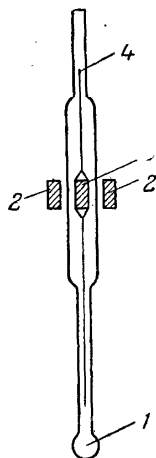


Рис. 41. Прибор для измерения температуры плавления:

1—шарик прибора;
2—электромагнит;
3—железный сердечник;
4—отметка из цветного стекла.

Измерение температуры плавления^{50-52, 58}

В шарике 1 прибора для определения температуры плавления (рис. 41) конденсируют такое количество газа, чтобы образовавшаяся жидкость заполнила около половины его объема. В удлиненную часть прибора вставляют тонкую стеклянную палочку с железным сердечником 3. Газ конденсируют и затем замораживают до твердого состояния. С помощью электромагнита 2 палочку опускают таким образом, чтобы ее нижний конец находился на поверхности слоя твердого вещества. Затем шарик 1 медленно нагревают. Температуру, при которой нижний конец палочки начинает погружаться в расплавленное вещество, принимают за температуру плавления. Для большего

удобства наблюдения палочку снабжают в верхней части указательной стрелкой, которая начинает двигаться при погружении палочки; для этой же цели на палочке иногда делают отметку 4 из цветного (красного или черного) стекла.

Хроматографические методы

В настоящее время область применения хроматографических методов все более расширяется. Вследствие их эффективности и высокой чувствительности они являются одними из наиболее перспективных методов для контроля степени чистоты газов.

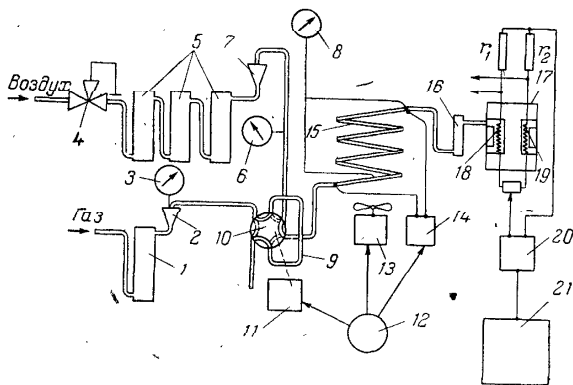


Рис. 42. Схема хроматермографа ХТ-2М:

1—фильтр для высушивания газа; 2, 7—ротаметры; 3, 6, 8—мановакуумметры; 4—регулятор давления; 5—фильтры для очистки и высушивания воздуха; 9—дозатор; 10—дозатор; 11—привод дозатора; 12—реле времени; 13—вентиль; 14—терморегулятор; 15—хроматографическая колонка; 16—фильтр; 17—детектор; 18—измерительная ячейка; 19—сравнительная ячейка; 20—усилитель; 21—регистрирующее устройство.

Определение степени чистоты газа сводится к проведению его анализа на хроматографических газоанализаторах с чувствительными детекторами. Применение чувствительных детекторов дает возможность обнаруживать и отделять присутствующие в газе примеси из сравнительно небольших объемов проб. При этом достигается высокая эффективность разделения на хроматографической колонке.

При анализе газов методами газовой хроматографии наибольшее распространение имеют методы газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии (см. стр. 59).

Для определения степени чистоты углеводородных и горючих газов может быть применен⁶⁰ хроматермограф ХТ-2М. Схема прибора показана на рис. 42.

В приборе обычно применяют разделительную колонку типа РК-7. Она представляет собой спиральную трубку 15 из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4 или 6 мм и длиной до 6 м.

Колонку обогревают пропусканием тока (от понижающего трансформатора) непосредственно через металл, из которого она изготовлена. Для быстрого охлаждения трубки служит вентилятор 13 с направляющим кожухом. Операции нагревания колонки до 200°C и охлаждения ее до комнатной температуры требуют по 2—3 мин каждая. Температура контролируется двумя термopарами, расположенными в начале и в конце хроматографической трубки. Прибор имеет несколько колонок, что дает возможность проводить анализы, пользуясь различными наполнителями.

Дозатор 10 для подачи на колонку определенной пробы газа представляет собой шестиходовый кран, снабженный дозирочной трубкой 9, которая может быть заменена другими трубками различной емкости.

Детектор 17 служит для непрерывного определения концентрации в газе-носителе отдельных компонентов, выходящих из колонки. Он относится к дифференциальным детекторам; тип — термохимический, марки Г-4; он называется также детектором по теплоте сгорания.

Действие его основано на тепловом эффекте сгорания. Определяемый компонент при пропускании его с газом-носителем (в данном случае с воздухом) над накаливаемой платиновой проволокой сгорает. В результате повышения температуры увеличивается сопротивление проволоки, которое сравнивают с сопротивлением такой же проволоки, находящейся в чистом воздухе.

Чувствительность таких детекторов почти в 10 раз превышает чувствительность наиболее распространенных детекторов по теплопроводности (катарометров), основанных на измерении теплопроводности газов. Детекторы по теплоте сгорания обладают еще тем преимуществом, что они мало чувствительны к изменению расхода газа-носителя и к изменению температуры окружающей среды.

Недостатком таких детекторов являются: ограниченность применения (только для горючих газов), необходимость активирования платиновой нити и периодической замены плечевых элементов, так как они легко выходят из строя при перегрузках.

Для записи концентрации отдельных компонентов (по сигналам детектора через усилитель 20) используют электронный потенциометр ЭПП-09.

Хроматермограф ХТ-2М предназначен для непрерывного автоматического анализа смесей углеводородных и горючих

газов. В зависимости от состава предполагаемых примесей в газе подбирают опытным путем метод разделения, наполнитель колонки, скорость пропускания газа-носителя, температуру в колонке и др.*. В специальной части этой книги для некоторых отдельных газов указаны конкретные условия определения их степени чистоты.

Признаком правильного выбора условий проведения анализа является характер записываемой потенциометром хроматограммы (выходная кривая). Применяемый детектор по теплоте сгорания дает характерную для дифференциальных детекторов хроматограмму в виде кривой с отдельными пиками для каждого компонента. В случае правильного выбора условий пики получаются симметричными (не растянутыми) и четко отделенными друг от друга.

Этот прибор пригоден также для проведения ручного анализа, который в выбранных условиях проводят следующим образом. Кран дозатора 10 включают в положение «на продувку», при котором воздух, применяемый в качестве газа-носителя, проходит с определенной скоростью через регулятор давления 4, систему очистки (едкое кали) и высушивания (силикагель) в фильтрах 5, ротаметр 7, кран дозатора, поступает в колонку и из нее через фильтр 16 с едким кали — в измерительную ячейку 18 детектора 17 и выходит в атмосферу.

В сравнительной ячейке 19 детектора находится чистый воздух. На платиновые нити в ячейках детектора подают напряжение 2 в. Включают потенциометр и ожидают, пока он не будет записывать постоянную не смещающуюся нулевую линию.

Перед началом анализа газ, очищенный от кислых газов и влаги в фильтре 1, через кран дозатора 10 подают в дозирующую трубку 9 и продувают ее в течение нескольких минут. Затем прекращают подачу газа и одновременно переключают кран дозатора в положение «на анализ» (положения каналов крана, указанные на рисунке пунктиром), при котором проба газа из дозирующей трубки попадает в поток воздуха и поступает в разделительную колонку. Отмечают по секундомеру время начала анализа.

Некоторые газы, такие, как водород, окись углерода и метан, быстро выделяются при комнатной температуре. После того как на хроматограмме, записываемой потенциометром, появятся пики, соответствующие этим газам (время выделения их также отмечают по секундомеру), включают нагревательную обмотку и постепенно нагревают колонку до требуемых температур,

* Основные предпосылки для выбора оптимальных условий разделения газовых смесей на хроматографических колонках приведены на стр. 59—69.

руководствуясь показаниями миллиамперметра. После выделения всех компонентов выключают обогрев, включают вентилятор 13 и снова проверяют нулевую линию.

При автоматическом анализе любой выбранный режим работы хроматермографа поддерживается реле времени 12 и все описанные выше операции выполняются автоматически.

Содержание компонентов в смеси рассчитывают по площадям пиков, соответствующих отдельным компонентам, и по калибровочным кривым, полученным для данных чистых компонентов.

Подробное описание методики работы на хроматермографе ХТ-2М и расчеты состава смесей приводятся в инструкции, прилагаемой к прибору.

В настоящее время выпускаются модернизированные приборы ХТ-2М, снабженные двумя детекторами: по теплоте сгорания и по теплопроводности, что расширяет возможности прибора.

На рис. 43 представлены хроматограммы, полученные на хроматермографе ХТ-2М при определении степени чистоты некоторых газов. Содержание примесей, рассчитанное по площадям соответствующих пиков хроматограммы для очищенного этилена (рис. 43,а), составляет 0,02% для изобутилена, 0,09% для α -бутилена и 0,21% для n -бутана.

При отсутствии примесей в газе на хроматограмме должен быть зафиксирован один пик. Практически в зависимости от требований, предъявляемых к чистоте газа, и от предполагаемого использования чистого газа могут быть допущены некоторые количества примесей, которые не мешают при данном применении его.

Приведенные на рис. 43,а и б хроматограммы концентрированного метана и метана, разбавленного азотом (концентрация метана 1%), показывают, что, например, для калибровки хроматермографа ХТ-2М по разбавленным смесям, содержащим азот и 1% метана, вполне может быть использован метан с некоторым количеством примесей.

При очень высоких требованиях, предъявляемых к чистоте газа, можно очистку газа хроматографическим методом провести повторно.

Общими критериями для оценки степени чистоты газа являются следующие:

1. Давление паров не зависит от относительных объемов жидкости и пара.

2. При нанесении на график значений логарифмов давления паров против соответствующих значений обратной абсолютной температуры, получают прямую линию.

3. Весь пар может быть сконденсирован в жидкую фазу без заметного повышения давления.

4. При измерении физических констант газа, выделенного и очищенного различными методами, получаются согласующиеся значения.

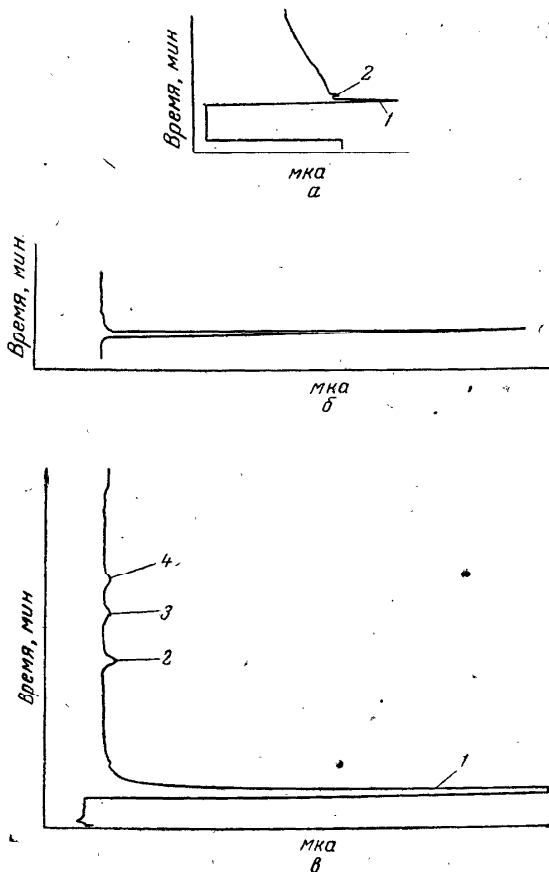


Рис. 43. Хроматограммы очищенных газов:

а—хроматограмма концентрированного метана: 1—метан; 2—примеси; б—хроматограмма смеси метана с азотом, содержащей 1% метана; в—хроматограмма этилена: 1—этилен; 2—н-бутан; 3— α -бутилен; 4—изобутилен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Селиванов, Безопасность работ в химических лабораториях, Медгиз, 1954; Основные правила безопасной работы в химической лаборатории, Госхимиздат, 1961; Г. Г. Гогиташвили, Памятка для работников заводских химических лабораторий, Машгиз, 1955; С. И. Чиркии, Техника безопасности при эксплуатации сосудов, работающих под давлением, Оборонгиз, 1955.
2. Л. А. Потоловский, В. М. Иваненко, Аппараты ЦИАТИМ-51-У и ЦИАТИМ-52-У для анализа углеводородных газов методом ректификации при низких температурах, ГОСИНТИ, 1960.
3. М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
4. В. А. Соколов, Методы анализа газов, Гостоптехиздат, 1958.
5. Э. Крель, Руководство по лабораторной ректификации, под ред. канд. техн. наук В. М. Олевского, Издательство, 1960.
6. В. М. Иваненко, Б. Б. Каминер, Л. А. Потоловский, Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, Гостоптехиздат, 1955.
7. М. И. Дементьева, Т. И. Наумова, Труды Химгаза, Гостоптехиздат, вып. 6, 1951; Сборник рефератов работ ЛенНИИ, Леигостоптехиздат, 1958.
8. Б. Б. Каминер, Л. А. Потоловский, Зав. лаб., 6, 661 (1949).
9. W. I. Rodbielniak, Oil & Gas J., 27, № 35, 38 (1929); 27, № 52, 30 (1929); 28, № 21, 161 (1929).
10. W. I. Rodbielniak, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 3, 177 (1931); 5, 119, 135, 172 (1933); 13, 639 (1941).
11. W. I. Rodbielniak, Petroleum Refiner, 30, № 5, 145 (1951).
12. W. I. Rodbielniak, S. T. Preston, Petrol. Eng., 27, № 5, 205 (1955).
13. H. Grosse-Oetringhaus, Erdöl u. Kohle, 2, № 7, 286 (1949).
14. B. F. Hilberath, Oil u. Kohle, 39, 875 (1943).
15. H. Koch, F. Hilberath, Brennst. Chem., 21, 197 (1940).
16. W. Wustrow, Erdöl u. Kohle, 6, 321 (1953).
17. Я. Пинкава, Лабораторная техника непрерывных химических процессов, Издательство, 1961.
18. К. В. Чмутов, Техника физико-химических исследований, Госхимиздат, 1954.
19. А. Шатенштейн, Сжиженные газы как растворители, Оборонгиз, 1939.
20. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательство, 1956.
21. К. И. Сакодынский, Н. А. Малафеев, Н. М. Жаворонков, Газовая хроматография, Тематический научно-технический сборник, ГОСИНТИ, 1962, стр. 26.
22. К. В. Алексеева, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Химия и технология топлив и масел, № 4, 60 (1962).
23. А. И. Тарасов, Н. А. Кудрявцева, А. В. Иогансен, Н. И. Лулова, Зав. лаб., 25, 803, 1959; Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 280.
24. Б. И. Аиваер, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Тематический научно-технический сборник, ГОСИНТИ, 1962, стр. 44.
25. А. В. Алексеева, К. А. Гольберт, Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 183.
26. Н. М. Туркельтауб, Б. И. Аиваер, Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 13.

27. И. Е. Неймарк, Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 81, 98.
28. Э. Байер, Хроматография газов, Издатинлит, 1961.
29. R. Kaiser, Gas-Chromatographie, 1960.
30. А. И. Тарасов, Н. И. Лулова, Н. А. Кудрявцева, Е. И. Земскова, Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 268.
31. Д. А. Вяхирев, А. И. Брук, С. А. Гуглина, ДАН СССР, 90, 577 (1953); Зав. лаб., 20, 803 (1954).
32. J. Janák, Chem. listy, 47, 817 (1953).
33. J. Janák, Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 684 (1954).
34. Д. А. Вяхирев, А. И. Брук, Н. П. Черняев, Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 162.
35. Н. С. Рабовская, Д. А. Вяхирев, Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 225.
36. J. Janák, Chem. Techn., 8, 125 (1956).
37. E. Heilbronner, E. Kováts, W. Simon, Helv. chim. acta, 40, 2410 (1957).
38. D. Ambrose, R. R. Collerson, Nature, 177, 84 (1956).
39. D. Ambrose, R. R. Collerson, J. Sci. Instr., 32, 323 (1955).
40. E. P. Atkinson, G. A. P. Tuey, в кн. «Gas-Chromatography», под ред. Д. Н. Десты, 1958, p. 270; Газовая хроматография, Сборник докладов на II международном симпозиуме в Амстердаме, Издатинлит, 1961, стр. 249.
41. W. E. Massingham, Chem. a. Ind., 91 (1951).
42. D. E. M. Evans, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1955, 1184.
43. D. E. M. Evans, W. E. Massingham, J. C. Tatlow, Nature, 182, 591 (1958).
44. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957.
45. М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, Атомиздат, 1960.
46. А. М. Розен, Теория разделения изотопов в колоннах, Атомиздат, 1960.
47. Г. Юри, Сб. «Химия изотопов», Издатинлит, 1948.
48. А. Н. Блажениова, А. А. Ильинская, Ф. М. Рапорт, Анализ газов в химической промышленности, Госхимиздат, 1954.
49. Губейн-Вейль, Методы органической химии, т. II, Госхимиздат, 1963.
50. T. Pearson, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1932, 652.
51. A. Mills, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1927, 823.
52. P. Robinson, A. Scott, J. Chem. Soc., 1932, 972.
53. L. Moser, A. Bruckl, Z. anorg. allg. Chem., 121, 73 (1922).
54. A. Stock, Ber., 53, 751 (1920).
55. F. Henning, A. Stock, Z. Phys., 4, 226 (1921).
56. F. Henning, Ann. d. Phys., 40, 635 (1913).
57. A. Stock, G. Ritter, Z. physik. Chem., 124, 204 (1926).
58. A. Durrant, T. Pearson, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1934, 731.
59. E. Prideaux, J. Chem. Soc., 89, 316 (1906).
60. А. А. Дацкевич, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 213.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ ГАЗОВ

ВОДОРОД

Водород^{1,2} H_2 — бесцветный горючий газ, не имеющий запаха. Молекулярный вес 2,016. Молярный объем 22,43 л. Темп. кип. —252,8°C; темп. пл. —259,2°C. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 0,06952. Вес 1 л при 0°C и 760 мм рт. ст. 0,08987 г.

Растворимость водорода в воде в зависимости от температуры приведена ниже:

Температура, °C	0	5	10	15	20	25
Растворимость*, см ³ /мл	0,0214	0,0203	0,0193	0,0185	0,0178	0,0171
Температура, °C	30	40	50	60	80	
Растворимость*, см ³ /мл	0,0163	0,0153	0,0141	0,0129	0,0085	

* Объем водорода (см³) при 0°C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 мл воды при общем давлении (сумма парциальных давлений газа и водяного пара при данной температуре) 760 мм рт. ст.

Плотность жидкого водорода в зависимости от температуры:

Температура, °C	—258,27	—256,75	—253,24	—249,89	—247,79
Плотность, г/см ³	0,07631	0,07494	0,07134	0,06725	0,06416
Температура, °C	—245,73	—244,30	—243,03	—241,83	—240,57
Плотность, г/см ³	0,06050	0,05740	0,05402	0,05001	0,04316

Давление паров жидкого водорода в зависимости от температуры:

Температура, °C	—259,20	—258,16	—257,21	—256,61	—256,16
Давление паров, мм рт. ст.	54,08	95,4	149,7	191,9	237
Температура, °C	—255,18	—254,16	—253,51	—253,16	—252,78
Давление паров, мм рт. ст.	350	494	611	678	760

Водород при повышенных температурах действует как сильный восстановитель. По этой причине нагретый водород нельзя пропускать через концентрированную серную кислоту, так как легко может образоваться двуокись серы, загрязняющая газ.

Смеси воздуха с водородом взрывоопасны при содержании водорода от 4,1 объемн. % (нижний предел взрываемости) до

74,2 объемн. % (верхний предел взрываемости). Температура воспламенения водорода в смеси с воздухом 510 °С. Водород в высоких концентрациях вызывает удушье вследствие недостатка кислорода.

Электролитический метод³⁻¹⁰

При пропускании через соответствующий электролит постоянного электрического тока определенного напряжения происходит процесс выделения водорода на катоде и кислорода на аноде.

Реактивы

Едкое кали, плавленое и 30%-ный раствор. Раствор готовят из едкого кали, ч. д. а., на свежeproкипяченной воде.

Серная кислота, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в кислороде (см. стр. 48).

Активная медь (приготовление, см. стр. 146).

Кварцевый песок, чистый.

Аппаратура

Водород получают в электролизерах различной конструкции. На рис. 44 и 45 даны схемы применяемых в лабораторной практике электролизеров, позволяющих проводить электролиз без доступа воздуха. Водород, полученный в этих приборах, не содержит примесей воздуха, что очень важно, так как удаление из газа следов азота весьма затруднительно.

Главной составной частью электролизера (рис. 44) являются электроды: катод 3 и анод 4, изготовленные из чистого листового никеля в виде цилиндров или из никелевой проволоки диаметром 2 мм в виде спиралей. Электроды помещены в стеклянном цилиндре 1 высотой около 50 см и диаметром около 12 см с плотно укрепленной в нем крышкой 6 из органического стекла (плексиглас) или пропарафинированного твердого дерева. К крышке подвешен на трех никелевых проволоках анод. Катод находится внутри стеклянного колокола 2, который укреплен в крышке с помощью припаянной к нему трубки 5. Внутри трубки протянута проволока, на которой подвешен катод. Соединения уплотняют плицеином.

Для получения больших количеств водорода применяют электролизер с несколькими последовательно соединенными ячейками (до 10). На рис. 45 приведена схема такого электролизера с двумя ячейками. Электроды также изготовлены из листового никеля. Места, где впаяны электроды, уплотнены плицеином. Для охлаждения ячеек служит резервуар 1 с холодной проточной водой.

Из водорода, получающегося в электролизере, туманообразную щелочь и примеси кислорода удаляют, применяя соответственно кварцевую трубку диаметром 25 мм и длиной 300 мм, наполненную чистым кварцевым песком, и колонку с нагревательной обмоткой, наполненную активной медью. Для нагрева кварцевой трубки служит электропечь. Для высушивания водорода используют обычные колонки.

Получение. Электролизер (см. рис. 44) заполняют на две трети электролитом — 30%-ным раствором КОН. В шарик 7 помещают стеклянную вату для задерживания брызг раствора щелочи. Включают электролизер, предварительно проверив, пра-

вильно ли он присоединен к полюсам сети питания: анод 4 к «+» (положительному полюсу) и катод 3 к «-» (отрицательному полюсу). Силу тока при электролизе поддерживают в пределах 3—5 а.

Во время электролиза внимательно следят, чтобы не произошло переключения полюсов, так как это может привести к образованию взрывчатых смесей водорода с кислородом.

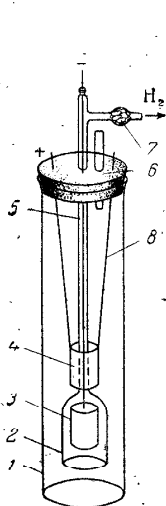


Рис. 44. Электролизер:

1—стеклянный цилиндр; 2—стеклянный колокол; 3—катод; 4—анод; 5—трубка; 6—крышка; 7—фильтр из стеклянной ваты; 8—никелевая проволока.

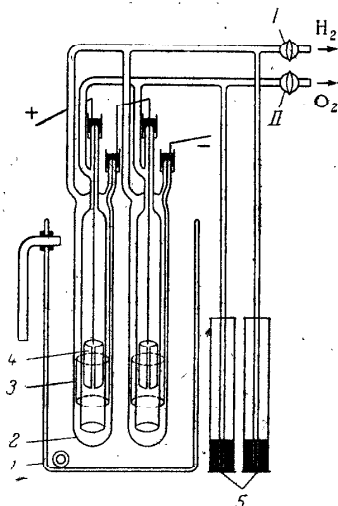


Рис. 45. Электролизер с несколькими ячейками:

1—резервуар с проточной водой; 2—ячейка; 3—катод; 4—анод; 5—ртутные затворы; I, II—краны.

Для окончательного удаления воздуха из электролита электролиз проводят в течение нескольких часов, выпуская образующиеся газы в тягу. Таким же способом получают водород на электролизере, показанном на рис. 45.

Выходящий из электролизера водород может содержать примеси туманообразной щелочи и кислорода. Газ пропускают сначала через кварцевую трубку* с чистым кварцевым песком,

* Перед подачей водорода из трубки с кварцевым песком должен быть удален воздух, то же самое относится и к трубке с активной медью.

нагреваемую в электропечи до 1000°C . При этой температуре частички тумана щелочи полностью испаряются и реагируют с SiO_2 .

Затем для удаления кислорода газ пропускают через колонку с активной медью, в которой поддерживают температуру $170\text{—}200^{\circ}\text{C}$. Образующуюся влагу удаляют в колонках с безводным хлоридом кальция и с пентоксида фосфора. Таким образом получают равномерный поток очень чистого водорода.

Очистка технического электролитического водорода

Электролитический водород (в стальных баллонах) имеет степень чистоты $99,7\text{—}99,8\%$ и обычно содержит в качестве примеси только воздух.

а) Очистка диффузионным методом⁵

При температуре $750\text{—}900^{\circ}\text{C}$ происходит диффузия водорода через металлический никель. При этом водород освобождается от всех сопутствующих ему примесей.

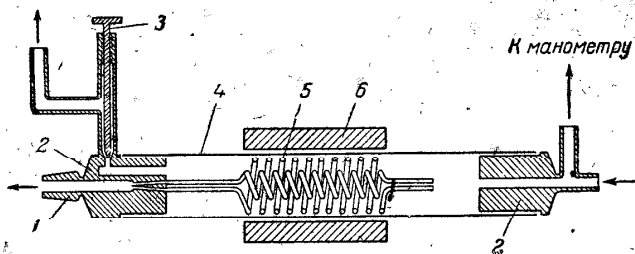


Рис. 46. Схема прибора для очистки водорода диффузионным методом:

1—нормальный шлиф; 2—прошки из латуни; 3—угольчатый вентиль; 4—кварцевая трубка; 5—спираль из металлического никеля; 6—электропечь.

Этот метод очистки является одним из наиболее эффективных. Он имеет особо важное значение, так как дает возможность отделять азот.

Аппаратура.

Прибор для очистки водорода (рис. 46) представляет собой кварцевую трубку 4 диаметром 35 мм и длиной 1 м, в которую вставлены пять спиралей 5, изготовленных из цельнотянутых трубок* из чистого никеля, диаметр

* После предварительной обработки—нагрева в течение 2 ч при 1000°C в атмосфере водорода—трубки могут быть легко согнуты.

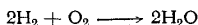
каждой трубки 2 мм, толщина стенок 0,1 мм и длина каждой трубки 5 м. С одной стороны концы трубок спирали установлены в просверленном канале латуниной пробки 2 с нормальным шлифом 1, а с другой стороны концы трубок запаиваются. Латунные пробки 2 уплотнены пиццием.

Среднюю часть кварцевой трубки нагревают в электропечи 6; места спаев никелевых трубок находятся в холодных частях трубки. Игольчатый вентиль 3 служит для тонкого регулирования давления в трубке и для выпуска скапливающихся примесей. Предусмотрено также соединение с ртутным манометром для контроля давления в трубке.

Получение. Собранный аппарат проверяют на герметичность. Процесс очистки сводится к непрерывному пропусканию технического электролитического водорода через нагретую трубку 4 с никелевой спиралью. Скорость прохождения газа регулируют изменением давления в трубке (15—30 мм рт. ст.) и температуры в электропечи (750—900 °C). При нормальной работе прибора получают равномерный поток очень чистого водорода со скоростью 1—5 л/ч.

б) Очистка от кислорода¹¹

Кислород связывается водородом в присутствии активной меди при температуре 170—200 °C:



Образующуюся воду удаляют высушиванием безводным хлоридом кальция и окончательно — пятиокисью фосфора.

Реактивы

Активная медь, катализатор (см. стр. 146).

Хлорид кальция, безводный.

Едкое кали, плавленное.

Пятиокись фосфора, возогнанная в кислороде (см. стр. 48), или *перхлорат магния* (ангидрон).

Аппаратура

Газ высушивают в колонках обычной конструкции. Реакцию взаимодействия кислорода с водородом проводят в стеклянной колонке с электрическим обогревом (см. рис. 62, стр. 146).

Получение. Через нагретую до температуры 170—200 °C колонку с катализатором пропускают водород со скоростью до 50 л/ч. Для сохранения активности катализатора водород должен быть предварительно высушен безводным хлоридом кальция или плавленным едким кали.

в) Очистка жидким водородом¹²

При охлаждении газообразного водорода до температуры жидкого водорода вымораживаются примеси кислорода, азота и все другие, кипящие при более высокой температуре. При этом достигают высокой степени очистки водорода.

г) Очистка хроматографическим методом

Для очистки водорода очень эффективным является метод газо-адсорбционной хроматографии на молекулярных ситах типа 5А, на мелкопористых силикагелях марок МСМ, АСМ и др. или на активированных углях марок КАД, АГ-2, АР-3 и др.

Препаративная хроматография начала развиваться лишь в последние годы, поэтому соответствующих приборов серийного выпуска с отработанными режимами процессов очистки газов еще не создано.

В общей части книги (см. стр. 59—76) изложены основные принципы отделения примесей и выделения газа в чистом виде, основные предпосылки для выбора метода разделения, наполнителей колонок, параметров опыта и основные требования, предъявляемые к препаративным колонкам. Там же приводятся методы работы и описание некоторых конструкций препаративных хроматографов, прибора ХЛ-2, который может быть приспособлен для препаративных целей.

В зависимости от состава предполагаемых примесей подбирают опытным путем, на основании имеющихся предпосылок, размеры колонки, адсорбент, газ-носитель и оптимальные условия отделения примесей: скорость пропускания газа-носителя, температуру в колонке, перепад давления в колонке, количество пробы и др.

При оптимальном режиме работы препаративной колонки с детектором по теплопроводности на хроматограмме фиксируется симметричный пик, соответствующий очищенному газу. Он должен быть четко отделен от других (небольших) пиков, соответствующих примесям.

При объемно-хроматографическом методе очистки на хроматограмме фиксируется ступенчатая кривая. Ступень, соответствующая очищенному газу, имеет обычно наибольшую высоту и должна быть четко отделена (горизонтальными участками) от других ступеней.

Фракцию очищенного газа собирают в приемник (см. рис. 35,б, 36,б, стр. 72 и 75).

Действие цинка на кислоту¹³

При соприкосновении цинка с кислотой протекает реакция, сопровождающаяся выделением водорода:



Этот метод получения водорода является самым простым и доступным для любой лаборатории.

Если применять химически чистые исходные вещества и проводить разложение кислоты в изолированном приборе, можно получить достаточно чистый водород.

Содержащиеся в применяемых реактивах примеси, взаимодействуя с водородом, загрязняют его. Примеси удаляют соответствующей очисткой водорода.

Реактивы

Серная кислота, х. ч., разбавленный раствор (1:4).

Цинк, в палочках, х. ч.

Едкое кали, разбавленный раствор (1:1).

Перманганат калия, концентрированный раствор.

Активная медь, катализатор (приготовление, см. стр. 146).

Хлорид кальция, безводный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в кислороде (см. стр. 48).

Примечание. Растворы реактивов готовят на свежепрокипяченной дистиллированной воде.

Аппаратура

Для получения водорода применяют усовершенствованный аппарат Киппа, схема которого представлена на рис. 47.

Рис. 47. Схема аппарата Киппа для получения водорода, не содержащего воздуха:
I, II, III—краны.

Можно также применять приборы, снабженные капельными воронками и отводными трубками, соединенными на тройниках с капельной воронкой (см. рис. 2, стр. 13). В этом случае воздух из прибора удаляют продувкой первыми порциями получаемого водорода. Газовое пространство над кислотой в капельной воронке также должно быть заполнено водородом.

Получение. В обычном аппарате Киппа, пользуясь химически чистыми исходными веществами — серной кислотой, не содержащей растворенных газов, и цинком, все же получают водород с примесями кислорода и азота, которые попадают из воздуха, находящегося в верхнем резервуаре прибора.

В приборе, показанном на рис. 47, предусмотрено соединение среднего и верхнего резервуаров трубкой с двумя трехходовыми кранами I и II. Это простое приспособление позволяет,

при установившейся работе прибора, заполнить все три резервуара чистым водородом. При соответствующих положениях кранов *I* и *II* можно отбирать водород как из среднего резервуара, так и из верхнего.

Отбор водорода из верхнего резервуара имеет то преимущество, что при этом происходит обновление запирающего газа. Для регулирования давления в приборе служит ртутный затвор.

Вначале из прибора полностью удаляют воздух, заполняя прибор и трубки свежeproкипяченной водой (в средний резервуар помещен химически чистый цинк*). Затем кран *III* соединяют с сосудом со свежeproкипяченной разбавленной серной кислотой (1:4) и с помощью водоструйного насоса, присоединенного к свободному концу крана *I*, отсасывают воду из среднего резервуара прибора до тех пор, пока уровень кислоты в нижнем резервуаре почти не достигнет цинка.

Переключают краны и отсасывают воду из верхнего резервуара, пока кислота не поднимется до половины его. Снова переключают краны и засасывают кислоту в средний резервуар, при этом начинается выделение водорода. Краны переключают таким образом, чтобы жидкость, вытесняемая водородом, выливалась через ртутный затвор.

Пользуясь обоими кранами, регулируют давление в приборе так, чтобы кислота хорошо перемешалась с оставшейся водой. После этого в аппарате (при условии его герметичности) можно в течение длительного времени получать водород, не содержащий воздуха или содержащий самые незначительные следы его.

Водород, получаемый из кислот, все же следует очищать от других примесей, попадающих, как выше было указано, из применяемых исходных веществ. Водород пропускают последовательно через раствор КОН (1:1), концентрированный раствор перманганата калия, через колонку с безводным хлоридом кальция и через нагретую до 170—200 °С трубку с активной медью (см. стр. 146). Окончательное высушивание проводят пятиокисью фосфора.

Для очистки полученного этим способом водорода применяют также более эффективный диффузионный метод очистки (см. стр. 95), предусматривающий удаление из водорода следов азота.

Из других методов следует указать на представляющий интерес метод получения небольших количеств очень чистого водорода насыщением водородом палладия (при обычной температуре) и выделением газа при температуре ~ 200 °С.

* Рекомендуется применять цинк в палочках, так как гранулированный цинк включает и удерживает значительные количества воздуха.

Исходным веществом является губчатый палладий, который тщательно промывают горячей водой, высушивают и сильно прокаливают на паяльной горелке. Горячий палладий сразу помещают в нагретую трубку для сжигания с припаянным на конце манометром. Трубку медленно охлаждают в вакууме. Затем пропускают через трубку при комнатной температуре водород, предварительно очищенный и высушенный. Он интенсивно поглощается палладием, при этом наблюдается слабое разогревание.

Поглощенный водород выделяют при 200°C . При слабом отсасывании насосом можно получить равномерный поток очень чистого водорода в количестве около 100 см^3 при 0°C и 760 мм рт. ст. на 1 г палладия.

Для получения больших количеств чистого водорода (до 100 л) применяют метод разложения гидрида титана. В качестве исходного сырья для получения водорода гидрид титана обладает следующими преимуществами: сравнительно низкой температурой разложения ($400\text{--}900^{\circ}\text{C}$), высоким содержанием водорода и легкой регенерируемостью. При указанных температурах разложения образующиеся окись и нитрид титана вполне устойчивы.

Разложение проводят в кварцевой трубке наружным диаметром 34 мм , внутренним 30 мм и длиной $\sim 1\text{ м}$, с нанесенными на ней нагревательной обмоткой (на длину $\sim 650\text{ мм}$) и изоляцией.

Вначале получают гидрид титана из обычного губчатого титана среднего зернения, для чего насыпают его в молибденовую лодочку, помещают в кварцевую трубку, нагревают в течение 30 мин при 700°C при непрерывном пропускании технического водорода и охлаждают также в токе водорода.

Эвакуируют аппаратуру и нагревают образовавшийся гидрид титана. Скорость выделения водорода регулируется автоматически. Периодически отработанный гидрид титана регенерируют, как описано выше. При использовании 500 г губчатого титана можно получить около 100 л чистейшего водорода.

Испытание чистоты

Наиболее подходящим методом испытания очищенного электролитического водорода на отсутствие примесей кислорода и азота является метод адсорбционной хроматографии на активированных молекулярных ситах типа 5А (см. стр. 68). На них очень четко разделяются при комнатной температуре водород, кислород и азот.

Испытание можно проводить на любом хроматермографическом газоанализаторе с детектором по теплопроводности, на-

пример на лабораторном хроматермографе ХЛ-3. Может быть использован модернизированный хроматермограф ХТ-2М, снабженный еще детектором по теплопроводности (см. стр. 85).

Перед наполнением колонки молекулярные сита (зернение 0,25—0,5 мм) активируют нагреванием их при 200°C в течение 5 ч с откачкой высоковакуумным насосом. В качестве газа-носителя применяют гелий или аргон. Скорость газа-носителя 3—5 л/ч. Размеры колонки: диаметр 4—6 мм и длина 1—2 м. Количество пробы, подаваемой в колонку, зависит от содержания примесей в газе. Если примеси отсутствуют, то получается хроматограмма в виде кривой, с одним пиком, соответствующим выходу чистого водорода.

Проверку на отсутствие кислорода в водороде можно проводить колориметрическим методом (см. стр. 179).

Для определения следов азота применяют метод окисления водорода при пропускании его над нагретой (300—400°C) окисью меди в предварительно хорошо эвакуированной аппаратуре. Образовавшуюся воду удаляют конденсацией при температуре жидкого воздуха и вычисляют содержание азота по его давлению, измеренному манометром Мак-Леода.

Способы определения чистоты водорода методом измерения его физических констант описаны выше (см. стр. 79).

Хранение

Для хранения водорода используют стальные баллоны и стеклянные газометры с колоколом, опущенным в ртуть (см. рис. 13, стр. 19), или газовые бюретки и пипетки, соединенные с напорными грушами с ртутью.

Имеются указания¹², что водород можно хранить непродолжительное время в газометрах или газгольдерах над запирающей жидкостью — глицерином.

Получение дейтерия D_2 описано в литературе¹⁴⁻²¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1955.
2. A. Seidell, Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, v. I, Princeton (N. J.), Toronto, London, New York, 1958.
3. A. Klemenec, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
4. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательство, 1956.
5. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1960.
6. V. F. Paneth, K. Peters, Z. physik. Chem., 134, 364 (1928).
7. G. Brauer, Z. anorg. Chem., 255, 105 (1947).

8. Н. Lux, Z. Elektrochem., 48, 213 (1942).
9. L. K. Nash, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 505 (1946).
10. R. Schäfer, W. Klemm, J. prakt. Chem., (4), 5, 233 (1958).
11. Л. М. Конторович, Ф. М. Рапопорт, Зав. лаб., 17, 632 (1951).
12. C. W. Kanolt, J. W. Cook, Ind. Eng. Chem., 17, 183 (1925).
13. M. Dolch, Chem. Ztg., 44, 378 (1920).
14. М. П. Малков, А. Г. Зельдович, А. В. Фрадков, И. Б. Данилов, Доклад № 2323, представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
15. М. Benedick, Доклад № 819, представленный на Первую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955.
16. М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, Атомиздат, 1960.
17. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957.
18. P. Harteck, Z. physik. Chem., 193A, 265 (1944).
19. P. Harteck, Naturwiss., 50, 400 (1950).
20. G. Hertz, Z. Phys., 91, 810 (1934).
21. F. Dunn, J. Mosley, P. Potter, Ann. Chem., 27, 63 (1955).

КИСЛОРОД

Кислород^{1,2} O_2 — бесцветный газ, не имеющий запаха и вкуса. Конденсируется в голубоватую жидкость. Молекулярный вес 32,00. Молярный объем 22,39 л. Темп. кип. —183,0°C; темп. пл. —218,4°C. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,1053. Вес. 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,4290 г.

Растворимость* кислорода в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C . . .	0	5	10	15	20	25
Растворимость* . . .	0,0489	0,0429	0,0380	0,0342	0,0310	0,0283
Температура, °C . . .	30	35	40	50	60	80
Растворимость* . . .	0,0261	0,0244	0,0231	0,0209	0,0195	0,0176

* Объем кислорода в см³ (при 0°C и 760 мм рт. ст.), растворенный в 1 мл воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Плотность жидкого кислорода в зависимости от температуры:

Температура, °C . . .	—215	—210	—200	—190	—180	—170
Плотность, г/см ³ . .	1,295	1,272	1,222	1,170	1,119	1,065
Температура, °C	—160	—150	—140	—130	—120	
Плотность, г/см ³	1,003	0,940	0,869	0,780	0,560	

Давление паров жидкого кислорода в зависимости от температуры:

Температура, °C	—215,73	—215	—210	—200	—190
Давление паров, мм рт. ст.	2,68	3,38	11,5	81,4	342

Наиболее характерным свойством кислорода является его способность соединяться почти со всеми элементами с образованием окисей. Для этого большей частью необходимо нагревание до определенной температуры.

Электролитический метод³⁻⁵

Наиболее удобным методом получения кислорода является метод электролиза. Он дает возможность непрерывного получения кислорода высокой степени чистоты.

Техника получения кислорода методом электролиза аналогична описанной для получения водорода (см. стр. 93); применяют такой же электролизер (см. рис. 44, стр. 94), только при включении его электрод 3 должен служить анодом и его присоединяют к «+» (положительному полюсу), а электрод 4 — катодом, который присоединяют к «—» (отрицательному полюсу).

Кислород, получаемый в электролизере, может содержать примеси туманообразной щелочи и водорода. Удаление туманообразной щелочи описано на стр. 94. Для удаления примесей водорода газ пропускают через трубку с палладированным асбестом*, нагреваемую в электропечи до температуры около 350°C (не выше 400°C), или через трубку с активной окисью меди**, нагреваемую до температуры 170—200°C.

Очистка технического кислорода

Технический кислород, получаемый методом электролиза или методом разделения воздуха, имеет достаточную степень чистоты и им можно пользоваться в лабораторной практике после соответствующей очистки.

Для очистки кислорода применяют химические методы — промывку концентрированными растворами перманганата калия, едкого кали и концентрированной серной кислотой. Окончательную очистку кислорода проводят методом повторной фракционированной дистилляции в вакууме при температуре жидкого азота. Перед конденсацией газ высушивают, пропуская его через пятиокись фосфора. При каждой дистилляции отбрасывают первую и последнюю фракции. Применяемые аппаратура и методика описаны на стр. 313.

Наиболее перспективным методом очистки технического кислорода, так же как и технического электролитического водо-

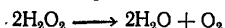
* Палладированный асбест готовят так же, как и платинированный асбест (см. стр. 140), только в качестве исходного раствора берут раствор хлорида палладия.

** Активную окись меди получают, как указано на стр. 140, без операции восстановления.

рода, является метод адсорбционной хроматографии на активированных молекулярных ситах типа 4А и 5А (см. стр. 97).

Разложение перекиси водорода⁶

При соприкосновении платинированной никелевой пластинки с концентрированным раствором перекиси водорода происходит каталитическое разложение перекиси водорода, сопровождающееся выделением кислорода:



Реактивы

Перекись водорода, 30%-ный раствор (пергидроль), техническая.

Никель листовой, чистый.

Платинохлористоводородная кислота.

Серная кислота, концентрированная.

Аппаратура

Прибор, применяемый для получения кислорода, изображен на рис. 48. Реакционная колба 1 емкостью 500 мл снабжена шлифованной насадкой 3, в которую вставляется шлифованная пробка 4 с удлиненным концом. На последнем подвешена на платиновой нити диаметром 0,1 мм платинированная никелевая пластинка 2 толщиной 1 мм (6×7 см), свернутая в виде цилиндра. Вращением пробки 4 можно приподнимать и опускать пластинку.

Верхняя часть насадки заполнена стеклянными бусами (для задержки брызг раствора перекиси водорода). Отводная трубка колбы соединена с ртутным затвором 5, верхняя часть которой соединена с ртутным затвором 6, в которую вставлена свернутая платинированная медная сетка 7 для разложения следов перекиси водорода. К отводной трубке промывной склянки присоединяют ротаметр 7 или реометр (1—18 л/ч).

Платинирование никелевой пластинки проводят следующим образом. Тщательно вымытую и высушенную никелевую пластинку помещают в раствор, содержащий 3 г платинохлористоводородной кислоты и 0,02—0,03 г ацетата свинца в 100 мл воды. В этот же раствор погружают в качестве второго электрода платиновую проволоку. Подключают к электродам постоянный ток напряжением 4 в (от аккумулятора). Периодически (через 1 мин) переключают направление тока, повторяя такую обработку 8—10 раз, пока поверхность никелевой пластинки не будет однородно покрыта платиновой чернью.

После платинирования пластинку прокалывают в токе водорода при темно-красном калении, пока она не станет светло-серой.

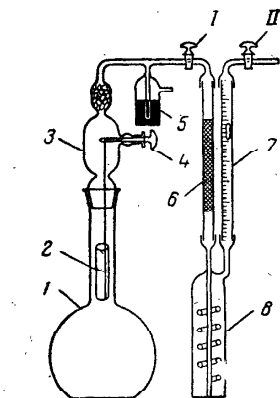


Рис. 48. Схема прибора для получения кислорода из перекиси водорода:

1—реакционная колба; 2—никелевая пластинка; 3—насадка в колбе; 4—шлифованная пробка; 5—ртутный затвор; 6—металлическая сетка; 7—ротаметр; 8—промывная склянка; I, II—краны.

Получение. Никелевую пластинку после ее платинирования обрабатывают 30%-ным раствором перекиси водорода для удаления неплотно прилегающих частичек платины, которые могут оторваться от пластинки при интенсивном выделении газа, попасть в раствор перекиси водорода в колбе и вызвать его непрерывное разложение.

Колбу заполняют техническим пергидролем*, опускают вращением пробки 4 в раствор никелевую пластинку, после чего начинается выделение газа.

Скорость выделения газа регулируют глубиной погружения пластинки в раствор. Выделяющийся кислород может содержать примеси растворенных газов, поэтому сначала проводят продувку прибора, а затем собирают очень чистый газ, не содержащий примеси перекиси водорода.

Если нужно иметь равномерный поток чистого кислорода в течение длительного времени, то помещают прибор в холодную водяную баню во избежание его разогревания.

По мере снижения концентрации раствора перекиси водорода скорость выделения кислорода замедляется. Ее можно повысить подогревом воды в бане. Выделение газа прекращается при концентрации $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 1,5\%$. Из 500 мл 30%-ного раствора H_2O_2 можно получить ~ 45 л чистого кислорода.

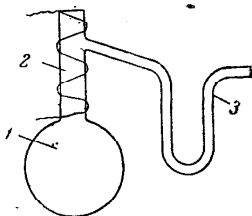


Рис. 49. Колба для термического разложения солей:

1—колба; 2—нагревательная спираль; 3—ловушка.

Кроме указанных методов, которым отдают предпочтение, кислород можно получать нагреванием кислородсодержащих солей — перманганата калия и хлората калия⁷. Например, при нагревании чистого перекристаллизованного перманганата калия до 200—240°C в трубке или в специальной колбе для разложения солей (рис. 49) выделяется кислород. Его пропускают через трубку, наполненную стеклянной ватой, где задерживаются частицы MnO_2 .

Двуокись углерода поглощают раствором едкого кали. Для удаления из кислорода озона газ нагревают до 400°C. Затем газ сушат безводным хлоридом кальция и окончательно пяти-

* При применении технического пергидроля наблюдается меньшее разложение после извлечения из раствора никелевой пластинки.

окисью фосфора, возогнанной в кислороде (см. стр. 48). Если требуется очень высокая чистота кислорода, то его конденсируют при температуре жидкого азота и дистиллируют в другой конденсатор, отбрасывая первую и последнюю фракции. Фракционирование повторяют несколько раз.

При работе со 100%-ным кислородом необходимо соблюдать особые предосторожности (см. стр. 41), так как при контакте его с органическими веществами может произойти взрыв.

Испытание чистоты

Для проверки чистоты электролитического кислорода может быть с успехом применен метод адсорбционной хроматографии на активированных молекулярных ситах типа 5А. Испытание проводят в условиях, аналогичных описанным для проверки степени чистоты электролитического водорода (см. стр. 100).

Об отсутствии H_2O_2 в кислороде, получаемом из перекиси водорода, судят на основании следующего анализа. Если 5 л кислорода не дают в течение 1,5 ч следов желтого окрашивания с титансерной кислотой, то H_2O_2 в газе отсутствует.

См. также стр. 78 — испытание чистоты газов.

Хранение

Чистый кислород хранят в стальных баллонах, наполняя их по схеме, указанной на рис. 14, стр. 19. Для охлаждения применяют жидкий азот.

Получение изотопа кислорода (O^{18}) описано в литературе^{8, 9}.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1955.
2. A. Seidell, Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, v. I, Princeton (N. J.), Toronto, London, New York, 1958.
3. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
4. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательство, 1956.
5. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1960.
6. H. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 238, 297 (1938).
7. K. Clusius, Z. physik. Chem., 3B, 52 (1929).
8. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957.
9. E. Krell, Chem.-Ing.-Techn., 32, № 3, 233 (1960).

ОЗОН

Озон^{1, 2} O_3 — бесцветный, в толстых слоях голубой газ с характерным запахом. В жидком состоянии имеет густую фиолетово-синюю окраску. Молекулярный вес 48,00. Молярный объем 21,6 л. Темп. кип. —112,3°C; темп. пл. —251°C. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,658. Вес 1 л при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,144 г.

Растворимость озона в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60
Растворимость, г/100 г воды	0,0039	0,0029	0,0021	0,0007	0,0004	0,0001	0,0000

Плотность жидкого озона в зависимости от температуры:

Температура, °C	—183	—182	—31,3	—29,5	—25,5	—5
Плотность, г/см ³	1,71	1,78	1,03	1,01	0,955	0,537

Озон обладает очень сильными окислительными свойствами; он легко присоединяется по месту двойных связей к молекулам органических соединений с образованием озонидов и является хорошим реактивом для определения строения ненасыщенных соединений.

Озон чрезвычайно вреден. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 0,0001 мг/л.

Озон легко взрывается.

Получение из кислорода в тихом электрическом разряде³⁻¹⁰

При тихом разряде переменного тока высокого напряжения (8000 в) в атмосфере кислорода получают смеси кислорода с озоном, содержание озона в которых колеблется от 5 до 15%. Благоприятными факторами, влияющими на образование озона, являются возможно более низкая температура и большая частота колебаний переменного тока (500 гц). Для выделения озона из смеси его с кислородом применяют метод конденсации и фракционированной дистилляции в вакууме.

Реактивы

Кислород, очищенный и высушенный (получение см. стр. 103).

Едкое кали, концентрированный раствор.

Воздух, жидкий.

Железные стружки.

Натронная известь.

Сульфат меди, разбавленный раствор.

окисью фосфора, возогнанной в кислороде (см. стр. 48). Если требуется очень высокая чистота кислорода, то его конденсируют при температуре жидкого азота и дистиллируют в другой конденсатор, отбрасывая первую и последнюю фракции. Фракционирование повторяют несколько раз.

При работе со 100%-ным кислородом необходимо соблюдать особые предосторожности (см. стр. 41), так как при контакте его с органическими веществами может произойти взрыв.

Испытание чистоты

Для проверки чистоты электролитического кислорода может быть с успехом применен метод адсорбционной хроматографии на активированных молекулярных ситах типа 5А. Испытание проводят в условиях, аналогичных описанным для проверки степени чистоты электролитического водорода (см. стр. 100).

Об отсутствии H_2O_2 в кислороде, получаемом из перекиси водорода, судят на основании следующего анализа. Если 5 л кислорода не дают в течение 1,5 ч следов желтого окрашивания с титансерной кислотой, то H_2O_2 в газе отсутствует.

См. также стр. 78 — испытание чистоты газов.

Хранение

Чистый кислород хранят в стальных баллонах, наполняя их по схеме, указанной на рис. 14, стр. 19. Для охлаждения применяют жидкий азот.

Получение изотопа кислорода (O^{18}) описано в литературе^{8,9}.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1955.
2. A. Seidell, Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, v. I, Princeton (N. J.), Toronto, London, New York, 1958.
3. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
4. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательство, 1956.
5. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1960.
6. H. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 238, 297 (1938).
7. K. Clusius, Z. physik. Chem., 3B, 52 (1929).
8. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957.
9. E. Kreil, Chem.-Ing.-Techn., 32, № 3, 233 (1960).

ОЗОН

Озон^{1,2} O_3 — бесцветный, в толстых слоях голубой газ с характерным запахом. В жидком состоянии имеет густую фиолетово-синюю окраску. Молекулярный вес 48,00. Молярный объем 21,6 л. Темп. кип. —112,3°C; темп. пл. —251°C. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,658. Вес 1 л при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,144 г.

Растворимость озона в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60
Растворимость, г/100 г воды	0,0039	0,0029	0,0021	0,0007	0,0004	0,0001	0,0000

Плотность жидкого озона в зависимости от температуры:

Температура, °C	—183	—182	—31,3	—29,5	—25,5	—5
Плотность, г/см ³	1.71	1.78	1.03	1.01	0.955	0.537

Озон обладает очень сильными окислительными свойствами; он легко присоединяется по месту двойных связей к молекулам органических соединений с образованием озонидов и является хорошим реактивом для определения строения ненасыщенных соединений.

Озон чрезвычайно вреден. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 0,0001 мг/л.

Озон легко взрывается.

Получение из кислорода в тихом электрическом разряде³⁻¹⁰

При тихом разряде переменного тока высокого напряжения (8000 в) в атмосфере кислорода получают смеси кислорода с озоном, содержание озона в которых колеблется от 5 до 15%. Благоприятными факторами, влияющими на образование озона, являются возможно более низкая температура и большая частота колебаний переменного тока (500 гц). Для выделения озона из смеси его с кислородом применяют метод конденсации и фракционированной дистилляции в вакууме.

Реактивы

Кислород, очищенный и высушенный (получение см. стр. 103).

Едкое кали, концентрированный раствор.

Воздух, жидкий.

Железные стружки.

Натронная известь.

Сульфат меди, разбавленный раствор.

Аппаратура

Схема озонатора (прибора для получения озона) представлена на рис. 50. Озонатор составлен из двух—трех последовательно соединенных пар озонаторных трубок, помещенных в стеклянный цилиндр 5 высотой 300—400 мм. Каждая озонаторная трубка состоит из внутренней запаянной снизу трубки 6 диаметром 10—12 мм и длиной ~ 450 мм и внешней 7 — диаметром 12—14 мм. Внутренняя трубка впаива концентрически во внешнюю, при этом расстояние между стенками (~1 мм) должно быть строго выдержано по всей длине трубок (во избежание пробоев). Изготавливают труб-

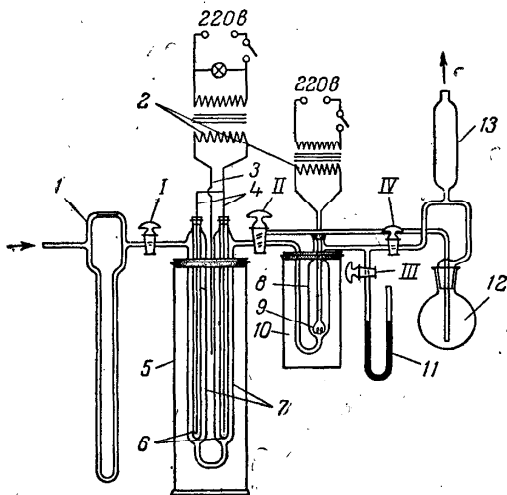


Рис. 50. Озонатор:

1—реометр; 2—трансформаторы; 3—заземленный провод; 4—провода для подводки тока напряжением 8000 в; 5—стеклянный цилиндр; 6—внутренняя озонаторная трубка; 7—внешняя озонаторная трубка; 8—сосуд для анализа; 9—платиновая спираль; 10—водяная баня; 11—манометр; 12—реакционный сосуд; 13—колонка для разложения избытка озона; I—IV—краны.

ки из тонкостенного мягкого стекла возможно более равномерной толщины (ииское стекло в данном случае не годится из-за возможности пробоев).

Озонаторные трубки 7 соединяют попарно (в виде U-образных сосудов) с помощью трубки, припаянной в их нижней части. Каждые пары соединены между собой последовательно в верхней части. Внутренние трубки 6 и цилиндр 5 наполняют разбавленным раствором CuSO_4 , при этом уровень раствора во внутренних трубках должен быть несколько выше, чем в цилиндре. Для предотвращения испарения раствора трубки и цилиндр закрыты пробками.

Во внутренние трубки, почти до дна их, вставлены тонкие проволоки 4 из нержавеющей стали (внутренний электрод). Выступающие из трубок концы проволок соединены вместе и подключены к одному полюсу вторичной об-

мотки повышающего трансформатора 2 (220 в/8000 в). Ко второму заземленному полюсу трансформатора присоединен конец проволоки 3 (также из нержавеющей стали), погруженной в раствор CuSO_4 , находящийся в цилиндре 5 (внешний электрод).

Для получения постоянной концентрации озона в смеси его с кислородом применяют озонаторные трубки с охлаждением. Схемы таких трубок приведены на рис. 51. Через охлаждающую трубку 4 (см. рис. 51, а) пропускают с постоянной скоростью холодную воду, при этом во внутренней озонаторной трубке 3 удастся поддерживать сравнительно постоянную температуру.

При конструкции трубки, приведенной на рис. 51, а, необходимо присоединение электрода 5 в озонаторной трубке к заземленному полюсу трансформатора. В этом случае во время работы озонатора банка, в которую вмонтированы трубки, заряжается и должна быть изолирована.

При работе с током высокого напряжения необходимо соблюдать меры предосторожности, изложенные в специальных инструкциях*.

Из соображений безопасности весь прибор монтируют в вытяжном шкафу, причем трансформаторы и озонатор устанавливают отдельно в закрытых ящиках.

Пользуясь описанным озонатором с охлаждающей трубкой, можно получать при постоянных первичном напряжении 114 в и скорости пропускания кислорода ~ 10 л/ч смесь озона с кислородом, содержащую $\sim 5 \pm 0,1\%$ озона.

Приведенный на рис. 51, б озонатор состоит из трех стеклянных цилиндрических трубок (2, 3, 7). В трубку 3, являющуюся внутренним электродом, подводят по медному проводу электрический ток высокого напряжения. Внешний электрод озонатора (трубка 2) заземляют через медный провод, введенный в охлаждающую рубашку 7.

Электроды охлаждают водой постоянной температуры, при этом внешний электрод охлаждается непосредственно циркуляцией воды между трубкой 2 и рубашкой 7. К внутреннему электроду, находящемуся под высоким напряжением, охлаждающую воду подводят и отводят через стеклянные спирали (для предотвращения утечки электрического тока).

Поддерживая постоянным первичное напряжение тока на трансформаторе, скорость потока кислорода, температуру охлаждающей воды и скорость ее подачи, достигают постоянной концентрации озона в газовой смеси.

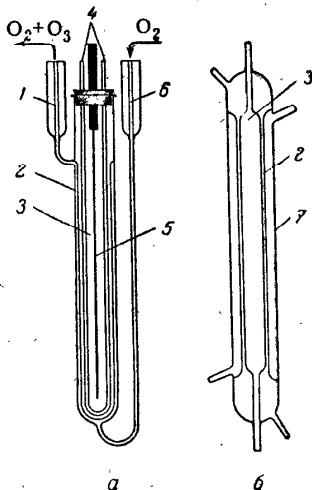


Рис. 51. Озонаторные трубки с охлаждением:

а—с охлаждающей трубкой; б—с охлаждающей рубашкой; 1—трубка для отвода смеси кислорода с озоном; 2—внешняя озонаторная трубка; 3—внутренняя озонаторная трубка; 4—охлаждающая трубка; 5—электрод из нержавеющей стали диаметром 4 мм; 6—трубка для подачи кислорода; 7—охлаждающая рубашка.

* Правила технической эксплуатации и безопасности обслуживания электроустановок промышленных предприятий, Госэнергоиздат, 1961.

Получение. При сборке прибора (см. рис. 50) применяют возможно меньшее количество кранов, так как озон сильно действует на смазку. Краны рекомендуется смазывать тефлоновой смазкой.

После проверки прибора на герметичность его продувают очищенным и сухим электролитическим кислородом. С помощью крана II соединяют озонаторную трубку 7 с сосудом 8 для анализа и включают озонатор, подавая на провода 4 переменный ток напряжением 8000 в. Для получения более высокой концентрации озона рекомендуется пользоваться переменным током с частотой колебаний 500 гц.

Необходимо следить за тем, чтобы озонирующее пространство (кольцевое пространство между внутренней и внешней трубками) и поверхности соприкасающихся с ним трубок были сухими, так как малейшие следы влаги могут быть причиной пробоя между поверхностями трубок.

Устанавливают по реометру* 1 требуемую скорость пропускания кислорода (8—15 л/ч) и продувают некоторое время сосуд для анализа образующейся смесью кислорода и озона. Поворотом крана II соединяют внешние озонаторные трубки с реакционным сосудом 12 и закрывают кран III и кран IV после отсчета нулевого положения уровней жидкости в манометре 11.

Включают на несколько минут платиновую спираль, нагреваемую током напряжением 8 в через понижающий трансформатор от сети переменного тока 220 в, и после выключения тока открывают кран III и отмечают новое положение уровней жидкости в манометре 11. Эту операцию повторяют до получения постоянных показаний манометра, т. е. до полного термического разложения озона. По увеличению давления рассчитывают концентрацию озона в смеси (при известном объеме сосуда для анализа). Для большей точности измерения водяная баня, в которой находится сосуд для анализа, должна быть достаточно большой для уменьшения влияния колебаний температуры во время анализа.

Такой метод контроля быстрее и удобнее, чем обычно принятый нодометрический метод (см. стр. 112), и имеет достаточно точность.

Реакционный сосуд 12 служит для проведения исследований в присутствии озона. Избыток озона разлагают, пропуская газ через колонку 13, наполненную отрезками стеклянных трубок, смоченных концентрированным раствором КОН. Этот способ более безопасен, чем применение нагреваемых трубок (см. ни-

* Реометр 1 и манометр 11 наполняют концентрированной серной кислотой.

же), так как при попадании в них паров реакционной жидкости из сосуда 12 возможны случаи воспламенения и взрывов.

Если необходимо иметь концентрированный озон, то конденсируют при температуре жидкого воздуха смесь кислорода с озоном, выходящую из озонатора. После того как сконденсируется достаточное количество, прекращают подачу кислорода в озонатор. Откачивают из конденсатора кислород, пользуясь вначале водоструйным насосом, при этом конденсатор должен быть защищен от попадания влаги. Следят за понижением давления по ртутному манометру, припаянному к линии, ведущей к насосу. Когда давление больше не меняется, включают через трехходовый кран высоковакуумный насос. Давление понижается до 1 мм рт. ст. и ниже, при этом находящаяся в конденсаторе жидкость содержит ~ 70% озона (жидкость имеет густосинюю окраску).

Для предохранения насоса и ртути в манометре от действия озона перед ними помещают нагретую стеклянную трубку, плотно заполненную железной стружкой во избежание взрыва.

Для того чтобы получить совсем чистый озон, имеющийся в нем кислород удаляют фракционированной дистилляцией в высоком вакууме. Дьюаровский сосуд для этого опускают таким образом, чтобы дно конденсатора касалось уровня жидкого воздуха, и откачивают $\frac{2}{3}$ содержимого конденсатора. Остаток содержит ~ 100% озона.

Части аппаратуры, соприкасающиеся с озоном, должны быть очень чистыми, и особенно тщательно должны быть удалены органические вещества. Рекомендуются перед концентрированием промыть аппаратуру смесью кислорода с озоном, содержащей 8% озона.

Вследствие большой склонности озона к взрывам независимо от его агрегатного состояния (также и при охлаждении жидким воздухом) метод концентрирования озона фракционированной дистилляцией может быть применен только для приготовления небольших доз (несколько миллиграммов озона).

Электролиз хлорной кислоты¹¹

Смесь озона с кислородом, содержащую более 20% озона по весу, получают электролизом хлорной кислоты при температуре ниже -50°C и при пониженном давлении. Получающийся озон не содержит окиси азота и других примесей кислотного характера.

Выход озона ~ 10 г на 1 квт-ч затрачиваемой энергии при концентрации озона 20%.

Реактивы

Хлорная кислота, 70—72%-ная, перегнанная в вакууме.

Перхлорат магния, х. ч.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Аппаратура

Для получения смеси озона с кислородом применяют электролитическую ячейку (рис. 52). Анодом является платиновая проволока 2. Площадь погружаемого в электролит анода 10 см². Катод 1 из листовой платины имеет площадь внешней эффективной поверхности 40 см².

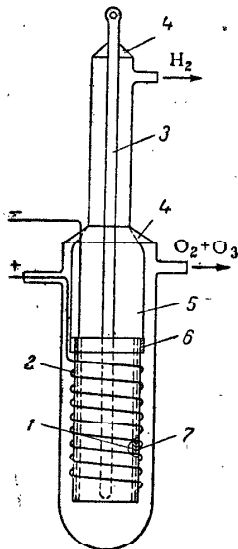


Рис. 52. Электролитическая ячейка со стеклянной диафрагмой:

1—катод из листовой платины; 2—анод из платиновой проволоки; 3—пентановый термометр; 4—герметичное уплотнение; 5—стеклянный колокол; 6—крепление смесью цемента и растворимого стекла; 7—диафрагма из стеклянной ткани.

Получение. Чтобы избежать взрыва в электролитической ячейке (см. рис. 52), предусмотрено разделение водорода, выделяющегося на катоде 1, от кислорода и озона, выделяющихся на аноде 2. Разделение достигают с помощью диафрагмы 7 из стеклянной ткани. Для прочности нижняя кромка ее пропитана кислотоупорной замазкой (смесью цемента с жидким стеклом). С помощью этой же замазки диафрагма 7 укреплена в стеклянном колоколе 5.

Электролит представляет собой эвтектическую смесь следующего состава: 40% хлорной кислоты, 2,5% перхлората магния и 57,5% дистиллированной воды. Добавка перхлората магния понижает точку плавления смеси и несколько увеличивает эффективность тока. Такая смесь замерзает при -61°C . Электролиз проводят при силе тока 3 а, при этом анодная плотность тока составляет $\sim 0,3 \text{ а/см}^2$. Во время электролиза поддерживают температуру примерно -50°C и несколько ниже, охлаждая ячейку смесью сухого льда с ацетоном. Температуру в ячейке измеряют пентановым термометром 3. Более высокий выход озона получается при абсолютном давлении 0,1 атм.

Испытание чистоты^{12,13}

При работе со смесями озона с кислородом, содержащими от 5 до 20% озона, для проверки содержания озона обычно применяют иодометрический метод, основанный на поглощении

озона раствором иодида калия (в пределах pH от 2,3 до 12,3) и титровании выделяющегося иода раствором тиосульфата натрия после подкисления титруемого раствора серной кислотой.

Определение физических констант озона (для испытания его чистоты) обычными методами осложняется тем, что озон легко взрывается. Только применяя микрометоды, можно определить некоторые константы: температуру плавления, температуру кипения, плотность и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1955.
2. A. Seidell, Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, v. I, Princeton (N. J.), Toronto, London, New York, 1958.
3. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1960.
4. F. L. Greenwood, Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 17, 446 (1945).
5. L. I. Smith, J. Am. Chem. Soc., 47, 1844 (1925).
6. L. I. Smith, G. E. Ulliot, J. Am. Chem. Soc., 55, 4327 (1933).
7. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
8. E. H. Riesenfeld, M. Beja, Z. anorg. allg. Chem., 132, 179 (1924).
9. E. H. Riesenfeld, W. Bohuhoitzer, Z. physik. Chem., 130, 241 (1927).
10. В. П. Вендялло, Ю. М. Емельянов, Ю. В. Фялиппов, Зав. лаб., 25, 1401 (1959).
11. G. L. Putnam, R. W. Moulton, W. W. Fillmore, L. H. Clark, J. Electrochem. Soc., 93, 211 (1948).
12. E. D. Boelter, G. L. Putnam, E. I. Lash, Anal. Chem., 22, 1533 (1950).
13. E. H. Riesenfeld, G. M. Schwab, Ber., 55, 2088 (1922).

ФТОР

Фтор F_2 — зеленовато-желтый газ. В малых концентрациях фтор имеет очень характерный запах, напоминающий запах смеси озона и хлора. Молекулярный вес 38,00. Темп. кип. $-188,0^\circ C$; темп. пл. $-219,6^\circ C$. Вес 1 л газа при $0^\circ C$ и 760 мм рт. ст. 1,695 г. Относительная плотность при температуре кипения 1,108.

Фтор один из наиболее реакционноспособных газов, он соединяется непосредственно со всеми элементами, кроме инертных газов и азота; с кислородом фтор взаимодействует только в электрическом разряде. Устойчивость некоторых металлов (ртуть, медь, железо, магний, никель и монель-металл) к действию фтора объясняется образованием плотной пленки неле-

тучего фторида. Вода разлагается фтором с выделением окиси фтора и озона.

Полимеризованный тетрафторэтилен (так называемый тефлон или фторопласт-4) устойчив к фтору при комнатной температуре, а при повышенной температуре под действием фтора загорается. Реакция может начаться при комнатной температуре, но при повышенном давлении фтора, а также в присутствии воды или смазочных веществ.

Давление паров жидкого фтора в зависимости от температуры:

Температура, °C	-217,44	-214,10	-211,18	-208,11	-205,13
Давление, мм рт. ст.	3,46	8,84	18,26	35,28	63,66

Температура, °C	-202,06	-197,54	-193,10	-190,07	-188,08
Давление, мм рт. ст.	109,22	223,73	412,75	604,12	763,08

Фтор очень ядовит! Допустимая концентрация в воздухе не установлена. По литературным данным¹, концентрация фтора 0,0008 мг/л является токсичной.

Предложены различные методы получения газообразного фтора: химические и электрохимические. Химические методы не дают возможности получить достаточно чистый фтор; кроме того, выход его чрезвычайно низкий. Наибольшее значение имеют электрохимические методы получения фтора.

Электролиз расплавов бифторидов калия¹⁻¹⁸

При электролизе расплавленных фторидов: $KF \cdot HF$, $KF \cdot 2HF$, $KF \cdot 3HF$ выделяется газообразный фтор, содержащий примеси кислорода (озона) и фтористого водорода. Если электролиз проводят с применением графитовых электродов, газ содержит также примесь тетрафторметана CF_4 .

Обычно используют $KF \cdot HF$ или $KF \cdot 3HF$. Электролиз первой соли начинается при температуре 220—230 °C, второй — при 75—100 °C. При этих температурах давление паров фтористого водорода невелико и составляет 57 мм рт. ст. для $KF \cdot HF$ при 238 °C и 28 мм рт. ст. для $KF \cdot 3HF$ при 100 °C.

Реактивы

Бифторид калия $KHF_2(KF \cdot HF)$, чистый.

Фторид натрия, ч. д. а., безводный, или *фторид калия*, ч. д. а., безводный.

Фтористый водород, безводный (сжиженный). Высушенный бифторид калия KHF_2 помещают в медную реторту и нагревают на открытом пламени горелки. Выделяющийся фтористый водород конденсируют в медном приемнике, охлаждаемом смесью воды и льда. Для защиты от действия влаги воздуха выходную трубку приемника соединяют с трубкой, наполненной плавным хлоридом кальция.

Аппаратура

Описано большое число приборов¹⁻¹¹ для электролитического получения фтора при температуре 100 °С и около 240 °С.

Наиболее часто применяют электролитические ячейки, показанные на рис. 53 и 54.

Ячейка (рис. 53) представляет собой медный сосуд 1 с толщиной стенок 2 мм, который служит катодом. Анод 5 укреплен в медном цилиндре 2, в нижней части которого имеется ряд отверстий. Выделяющийся фтор отводится через трубку 4, а водород — через трубку 3 (диаметр трубок должен

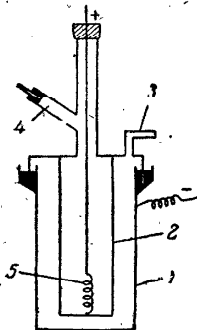


Рис. 53. Электролитическая ячейка для получения фтора:

1—медный сосуд; 2—медный цилиндр; 3—трубка для выхода водорода; 4—трубка для выхода фтора; 5—анод.

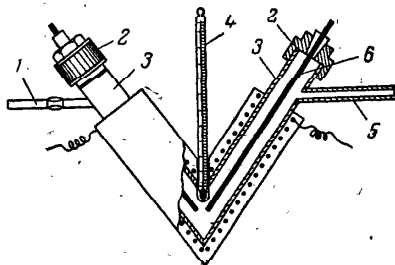


Рис. 54. Электролитическая ячейка для получения фтора:

1—трубка для отвода водорода; 2—крышки; 3—трубки; 4—термометр; 5—трубка для отвода фтора; 6—анод.

быть не менее 6 мм во избежание забивки частицами соли, уносимыми газом). При электролизе расплавленного $KF \cdot HF$ используют графитовый анод; электролиз $KF \cdot 3HF$ проводят с анодом из никелевой проволоки диаметром 1—3 мм. Никелевый анод изготавливают в виде спирали, благодаря чему удлинится срок его службы. Отдельные части прибора соединяют с помощью пробок из плавикового шпата, для уплотнения соединений применяют замазку из свинцового глета (PbO), и глицерина (см. стр. 29).

Ячейка, приведенная на рис. 54, состоит из двух медных трубок 3 диаметром 6 см, длиной 30 см каждая, сваренных или спаянных под углом в 70°. На концы трубок навинчиваются крышки 2. В центре крышек имеются отверстия, в которых с помощью замазки укреплены графитовые электроды. Для измерения температуры расплава служит термометр 4; его вставляют в запаянную снизу медную трубку, которую вплавляют внутрь ячейки; конец трубки находится над электродами. Снаружи ячейка изолирована асбестом, на котором укреплена обмотка электрообогрева; поверх обмотки также нанесен слой изоляции из асбестовой массы.

Следует отметить, что при сборке приборов для получения фтора (при соединении к ячейке системы очистки, конденсаторов и т. д.) лучше всего использовать сварку или спайвание с помощью твердых припоев (медного или серебряного). Мягкий припой (свинец, олово) быстро разрушается. Можно

также соединять отдельные части установки, изготовленные из металлов (меди, монель-металла, никеля), с помощью навинчивающихся трубок.

Получение. При электролизе $KF \cdot 3HF$ применяют электролитическую ячейку, приведенную на рис. 53. Бифторид калия помещают в ячейку и добавляют безводный фтористый водород (весовое соотношение KHF_2 и HF должно быть 4:1, например 1200 г KHF_2 и 300 г HF). Затем ячейку нагревают на пламени горелки до $70^\circ C$ (температуру контролируют термометром). При нагревании нужно расплавить сначала верхнюю часть электролита; для этого ячейку нагревают горизонтально направленным пламенем. Электролиз проводят при силе тока 5—6 а и напряжении 10 в. Во время электролиза нагревать электролизер не требуется, так как выделяющейся при электролизе теплоты достаточно для поддержания электролита в жидком состоянии. Скорость выделения фтора составляет около 2,5 л/ч. После израсходования внесенного фтористого водорода электролиз прекращают. К остывшей и затвердевшей соли (она представляет собой KHF_2) прибавляют новую порцию фтористого водорода так, чтобы молярная доля фтористого водорода в расплаве составляла 0,66, а весовое содержание — 43,4%. Затем ячейку нагревают и продолжают электролиз, как указано выше.

Выделяющийся газ пропускают через полый медный сосуд, охлаждаемый смесью сухого льда и ацетона (для удаления основного количества фтористого водорода), и затем через U-образную медную трубку (длина колена 10 см), содержащую безводный фторид натрия или калия. Очень эффективное удаление фтористого водорода достигается, если газ пропускают через медную ловушку, охлаждаемую жидким кислородом.

Выход фтора по току составляет около 75%.

Для электролиза $KF \cdot HF$ в электролитическую ячейку (см. рис. 54) помещают 1 кг безводного бифторида калия и, включив ток обогрева, расплавляют соль; при этом оба конца V-образной трубки открыты. В расплавленную соль опускают электроды и закрывают концы трубок крышками. Электролиз проводят* при силе тока 5 а и напряжении 12 в. Вначале проводят электролиз при $200^\circ C$, затем по мере расходования HF температура плавления соли повышается. После того как температура плавления повысится до $250^\circ C$, электролиз прекращают. Для регенерации электролита к нему прибавляют безводный фтористый водород до молярного соотношения, равного 0,48

* Для получения фтора с большей скоростью можно вести процесс при напряжении 18 в и силе тока 10 а.

(31,5 вес. %). Очистку полученного газа проводят, как описано выше.

Если электролит содержит воду, то ячейка поляризуется (поляризация анода кислородом); при этом графитовые электроды быстро разрушаются. Во избежание анодного эффекта рекомендуется начинать электролиз при большом напряжении (50—100 в) и соответственно меньшей силе тока. Признаком поляризации служит появление светящегося разряда (искр) у анода. Для того чтобы прекратить поляризацию, необходимо немедленно изменить направление тока.

Как указывалось, фтор очень токсичен и чрезвычайно реакционноспособен. Работу по получению фтора можно проводить только в вытяжном шкафу. При работе с фтором и безводным фтористым водородом (применяемым в процессе получения фтора) необходимо надевать защитные очки, желательно из прозрачного органического стекла (плексигласа). Газ, содержащий фтор (например, при неполной его конденсации в приемнике), нельзя выпускать в атмосферу; его следует поглощать 5—10%-ным раствором едкого натра. Попадание на кожу фтора или электролита может вызвать тяжелые ожоги. Пораженные места необходимо тщательно промыть теплой водой и приложить к ним пасту из гидроокиси магния.

Испытание чистоты

Фтор, полученный методами электролиза, в большинстве случаев содержит незначительные следы кислорода, которые не могут быть определены химическим анализом. Полное удаление кислорода возможно лишь при пропускании газа через тлеющий разряд^{14, 15}.

Хранение

Ввиду высокой реакционной способности фтора хранение его представляет значительные трудности, поэтому желательно использовать его сразу же при получении. Сухой фтор можно сохранять в сосудах из платины, меди, никеля, монель-металла; в присутствии влаги эти металлы заметно корродируют.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956.
2. P. Lebea u, A. Damiens, Compt. rend., 181, 917 (1925); 185, 652 (1927); 188, 1253 (1928).

3. F. Meyer, W. Sandow, Ber., 54, 759 (1921).
4. J. Simons, J. Am. Chem. Soc., 46, 2175 (1924).
5. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920.
6. K. Freden'haugen, O. Krefft-Greifswald, Z. Elektrochem., 35, 670 (1929).
7. L. Dennis, J. Veeder, E. Rochov, J. Am. Chem. Soc., 53, 3263 (1931); L. Dennis, E. Rochov, J. Am. Chem. Soc., 56, 879 (1934).
8. С. А. Вознесенский, Химия фтора, ОНТИ, 1937.
9. W. Argo, F. Mathers, B. Humiston, C. Anderson, J. physik. Chem., 23, 348 (1919); Trans. Am. Elektrochem. Soc., 35, 335, (1919).
10. Дж. Пинкстои, Химия фтора, сборник 1, Издательство, 1948.
11. Неорганические синтезы, сборник I, Издательство, 1951.
12. H. Wartenberg, Z. anorg. Chem., 193, 409 (1930); 242, 408 (1938); 244, 337 (1940).
13. H. Schmitz, H. Schumacher, Z. anorg. Chem., 245, 221 (1940).
14. O. Ruff, W. Menzel, Z. anorg. Chem., 198, 49 (1931).
15. O. Ruff, Z. angew. Chem., 46, 738 (1933).
16. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, Госхимиздат, 1961.
17. В. Шумб, Р. Ионг, К. Раднер, Химия фтора, сборник 1, Издательство, 1948.
18. Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу, Госхимиздат, 1953.

ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД

Фтористый водород HF — бесцветный газ с характерным запахом. Молекулы фтористого водорода ассоциированы, фактор ассоциации их зависит от температуры.

Значения молекулярного веса и давления насыщенного пара фтористого водорода в зависимости от температуры приведены ниже:

Температура, °C .	—78	—55	—45	—34,6	—21,5	—12,4	0	+4,4
Давление, мм рт. ст.	4,23	22,0	40,04	71,46	138,5	209	363,8	426,5
Среднее значение молекулярного веса	74,19	79,84	82,34	85,47	83,42	77,31	—	70,21

Темп. кип. +19,5°C; темп. пл. —83,7°C. Фтористый водород смешивается с водой во всех соотношениях при температурах в пределах от 0°C до 19,5°C.

Давление, плотность и фактор ассоциации фтористого водорода в зависимости от температуры:

Температура, °C . . .	0	10	20	30	40	50
Давление, мм рт. ст.	363,8	536,2	773,2	1093	1516	2069
Плотность пара, г/л .	2,015	2,521	3,170	3,979	4,976	6,197
Фактор ассоциации . .	4,717	4,148	3,743	3,438	3,203	3,015

Температура, °C . . .	60	70	80	90	100
Давление, мм рт. ст.	2778	3677	4801	6191	7891
Плотность пара, г/л .	7,645	9,390	11,44	13,85	16,64
Фактор ассоциации . .	2,861	2,734	2,625	2,534	2,453

Плотность жидкого фтористого водорода в зависимости от температуры:

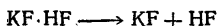
Температура, °C	-73,9	-71,0	-66,0	-55,1	-46,1
Плотность, г/см³	1,1828	1,1792	1,1659	1,1364	1,1121

Температура, °C . . .	-35,2	-23,8	-12,4	-5,4	-1,4	+4,2
Плотность, г/см³ . . .	1,0831	1,0519	1,0316	1,0136	1,0047	0,9918

Фтористый водород очень ядовит! Предельно допустимая концентрация фтористого водорода в воздухе 0,001 мг/л.

Термическое разложение бифторида калия¹⁻¹³

Бифторид калия при нагревании до температуры выше его температуры плавления (239°C) разлагается с выделением фтористого водорода:



При 400°C давление пара фтористого водорода над расплавом достигает 1 атм и начинается заметное выделение газообразного фтористого водорода; при этом содержание фтористого водорода в сплаве становится все меньше, и для дальнейшего выделения его необходимо постепенно повышать температуру. После того как температура плава достигнет около 500°C, он отдает приблизительно 30% от своего первоначального содержания фтористого водорода и насыщается фторидом калия*. Образовавшаяся трехфазная система: твердый фторид калия — жидкий бифторид калия — газообразный фтористый водород имеет постоянное давление паров фтористого водорода.

Таким образом, при дальнейшем выделении фтористого водорода состав плава больше не изменяется; содержание в нем фтористого водорода и температура его выделения остаются практически постоянными до тех пор, пока не будет достигнуто полное разложение бифторида калия.

* Плав содержит в этом случае 17,9% HF, в то время как составу бифторида калия (KF·HF) соответствует содержание 25,6% HF.

Присутствие влаги в плаве бифторида калия заметно снижает скорость выделения фтористого водорода и, кроме того, приводит к загрязнению полученного газа. По этим причинам применяемый препарат бифторида калия должен быть очень тщательно высушен.

Реактивы

Бифторид калия $KF \cdot HF$, чистый. Для высушивания бифторид калия помещают в медную реторту, нагреваемую на песчаной бане до температуры не выше $150^\circ C$. При этом через медную трубку, доходящую до дна реторты, медленно пропускают поток воздуха, предварительно высушенного в колонках с хлоридом кальция и пятиокисью фосфора. Высушивание проводят в течение нескольких часов.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Аппаратура

Материалом для изготовления аппаратуры (рис. 55) служит серебро или медь. Толстостенную реторту 1 нагревают с помощью электрической печи (на рисунке не показана) до температуры $500^\circ C$. Реторта закрывается конической пришлифованной пробкой 2 из серебра или меди. Для контроля температуры плава внутри реторты помещена термопара 3, защищенная трубкой из меди. Высота реторты 25 см; ее объем должен быть таким, чтобы в нее можно было в один прием поместить необходимое количество соли, исходя из расчета, что для получения 100 г фтористого водорода необходимо 450—500 г бифторида калия.

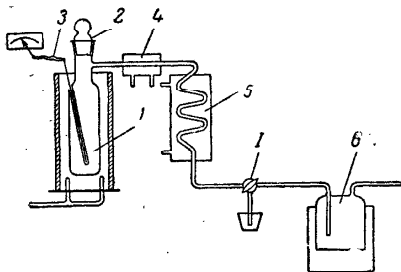


Рис. 55. Схема прибора для получения фтористого водорода:

1—реторта; 2—пришлифованная пробка; 3—термопара; 4, 5—холодильники; 6—приемник; 7—трехходовой кран.

трубку, заключенную в стеклянный кожух, и затем в приемник 6, охлаждаемый в бане со смесью льда и соли. Для удаления предварительного и конечного погона служит трехходовой кран 7, под который подставляют серебряную или платиновую чашку.

Все соединения в установке осуществляются посредством шлифов, на которые снаружи надевают резиновые муфты.

Получение. В реторту помещают необходимое количество бифторида калия и, соединив части установки между собой, включают обогрев реторты. Нагревание следует проводить очень медленно, постепенно повышая температуру плава, особенно при приближении температуры плава к $500^\circ C$. При быстром нагревании выделение фтористого водорода идет очень

бурно и газ может уносить в большом количестве частицы плава, которые при затвердевании на стенках реторты могут привести к взрыву. Кроме того, выделяющиеся при быстром разложении большие количества фтористого водорода трудно сконденсировать без потерь. Если измерять температуру плава, то процесс выделения фтористого водорода можно легко регулировать.

Для конденсации фтористого водорода вполне достаточно охлаждения водой в холодильниках 4 и 5.

В начале нагревания появляются пары, а затем капли жидкого фтористого водорода. Первые порции фтористого водорода (приблизительно 10—15% от получаемого количества) отбрасывают, выпуская через кран *I* в чашку, так как они содержат влагу. После этого, поставив трехходовый кран *I* в такое положение, чтобы соединить холодильник 5 с приемником 6, собирают в нем сжиженный безводный фтористый водород. Для полной конденсации фтористого водорода необходимо приемник охлаждать, для этого его помещают в баню с охлаждающей смесью из льда и поваренной соли. Для защиты сконденсированного фтористого водорода от попадания влаги из воздуха к выходной трубке приемника 6 присоединяют U-образную трубку (на рисунке не показана) с пятиокисью фосфора.

Разложение фторида кальция серной кислотой^{4, 6, 10, 17}

Фтористый водород получают при нагревании фторида кальция с серной кислотой:



Выход фтористого водорода составляет 60—70% от теоретического, соответствующего приведенному уравнению. Остальная часть фтористого водорода остается в кубовом остатке в виде плавиковой кислоты и частично в виде фторсульфоновой кислоты.

Реактивы

Фторид кальция, ч. д. а. или чистый.

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$).

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Аппаратура

Для изготовления деталей аппаратуры (рис. 56) используют свинец. Реактор *I* емкостью приблизительно 3 л соединен посредством трубки 2 (диаметр 2 см, длина 1 м), служащей холодильником, с приемником 6, погруженным в охлаждающую смесь. Трубка 2 помещена в стеклянную муфту 4 длиной 50—60 см, в которой циркулирует подаваемая для охлаждения вода.

На расстоянии 10 см от нижнего конца трубка 2 загнута вниз; изогнутый конец трубки соединен с приемником посредством шлифа. Выходная трубка приемника соединяется с U-образной трубкой (на рисунке не показана) с пятиокисью фосфора, поэтому давление в приемнике уравнивается с атмосферным и исключается доступ влаги из воздуха. Для нагревания реактора используют песчаную баню.

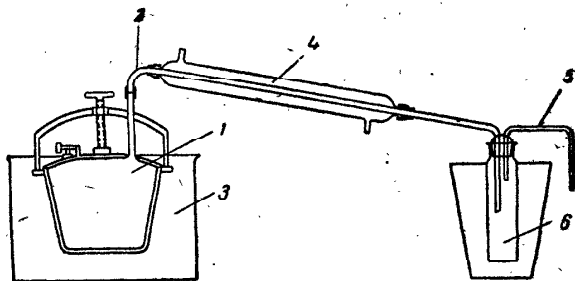


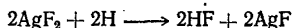
Рис. 56. Схема прибора для получения фтористого водорода: 1—реактор; 2, 5—свинцовые трубки; 3—песчаная баня; 4—муфта холодильника; 6—приемник.

Получение. В реактор 1 помещают фторид кальция и концентрированную серную кислоту в соотношении 1:2,25 вес. ч. Смесь хорошо перемешивают медным прутом, затем реактор закрывают и начинают его нагревать; при этом температура бани в нижней части реактора не должна превышать 180 °С. Отгонка фтористого водорода начинается через 20—30 мин после начала нагревания и заканчивается приблизительно через 3—4 ч (при разложении 1 кг фторида кальция).

Для очистки от примесей полученный сконденсированный фтористый водород перегоняют в другой приемник, охлаждаемый до температуры около —20 °С, отбрасывая начальную и конечную фракции.

Восстановление фторида серебра (II) атомарным водородом¹⁴⁻¹⁶

Чистый сухой атомарный водород взаимодействует с фторидом серебра AgF_2 с выделением фтористого водорода:



По этому методу получается очень чистый газ, примесью в котором является лишь избыток водорода, легко удаляемого при конденсации фтористого водорода. Метод пригоден для получения небольших количеств очень чистого газа.

Реактивы

Фтор, чистый.

Пятиокись фосфора, возогниаияная в токе кислорода (см. стр. 48).

Хлорид кальция, плавленый.

Серебро, молекулярное или тонкая серебряная сетка.

Для приготовления* молекулярного серебра хлорид серебра помещают в толстостенный стакан и наливают воду так, чтобы она покрыла слой хлорида серебра. Затем помещают в стакан в вертикальном положении пробирку из пористой необожженной глины, содержащую несколько палочек металлического цинка, и погружают кусок платиновой жести в слой хлорида серебра. Между платиновой жестью и цинком создают контакт, соединяя их платиновой проволокой. Выделение металлического серебра можно ускорить, добавив несколько капель соляной кислоты к воде в пробирке. При помощи сифона поддерживают уровень жидкости внутри пробирки ниже уровня воды в стакане.

Полученное серебро имеет вид сероватого порошка. Его отделяют, промывают сначала водой, затем 10%-ным раствором аммиака и высушивают в шкафу при 150°C.

Фторид серебра (II). Фторирование серебра проводят в кварцевой трубке следующим образом. В трубку вставляют платиновую или кварцевую лодочку с серебром и пропускают через трубку поток фтора. Серебро на переднем крае лодочки реагирует с фтором и окрашивается сначала в желтый, затем в коричневый цвет, при этом серебро разогревается, после чего пропускание фтора прекращают. Затем снова впускают в трубку поток фтора и регулируют его скорость таким образом, чтобы температура снаирующей трубки не превышала 60°C. Ход реакции можно наблюдать по изменению окраски серебра: сначала образуется желтый AgF , а затем темно-коричневый AgF_2 . После того как реакция на поверхности пройдет до конца, трубку нагревают в электрической трубчатой печи или с помощью печи, обогреваемой горелкой, до 150—200°C и продолжают пропускать фтор до тех пор, пока он поглощается. Обычно это узнают по привесу лодочки; для взвешивания лодочку помещают в закрытую трубку так, чтобы влажный воздух не действовал на полученный фторид серебра.

Следует подчеркнуть, что необходимо строго соблюдать указанную методику получения фторида серебра, а именно вначале вводить в трубку фтор в небольших количествах. Это связано с тем, что серебро реагирует с фтором с выделением большого количества тепла, а продукт реакции уже при 300°C спекается (при этом образуется эвтектика $\text{AgF}-\text{AgF}_2$), что делает практически невозможным полное фторирование.

Вместо молекулярного серебра можно применять также свертки из тонкой серебряной сетки; при этом фторирование можно проводить при несколько более высокой температуре, но не выше 300°C.

Получение. Для получения фтористого водорода используют установку (рис. 57), основными частями которой являются электролизер 1 и разрядная трубка 5. Водород, полученный электролизом воды в электролизере 1 (см. стр. 93), освобождается от водяных паров в конденсаторе 3, погруженном в сосуд Дьюара с жидким воздухом, и поступает в разрядную трубку 5, где подвергается действию тихого электрического разряда. Для

* Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955.

получения тихого разряда на алюминиевые электроды 4 разрядной трубки накладывают напряжение в несколько тысяч

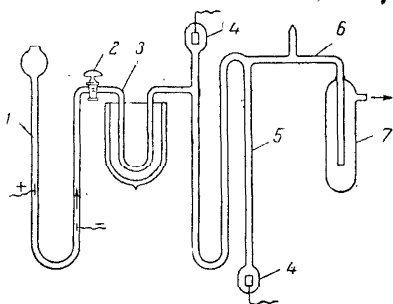


Рис. 57. Схема установки для получения фтористого водорода восстановлением фторида серебра (II) атомарным водородом:

1—электролизер; 2—кран; 3, 7—конденсаторы; 4—электроды; 5—разрядная трубка; 6—реакционная трубка.

мом жидким воздухом; затем откачивают несконденсированный газ (водород) и перегоняют полученный фтористый водород.

вольт и с помощью вакуумного насоса создают в установке разрежение (давление газа должно составлять 0,1—1 мм рт. ст.). Давление в установке регулируют с помощью крана 2.

При действии разряда происходит расщепление молекул водорода на атомы и образующийся атомарный водород взаимодействует с фторидом серебра (II), находящимся в реакционной трубке 6, нагреваемой до 110°C.

Выделяющийся фтористый водород конденсируют в приемнике 7, охлаждае-

Испытание чистоты

Чистоту фтористого водорода определяют методом измерения давления паров жидкой фазы при 0°C или измерением плотности в сжиженном состоянии.

Если фтористый водород получен разложением фторида кальция серной кислотой, примесями газа могут быть следы двуокиси серы, паров фторсульфеновой кислоты, а также тетрафторида кремния. Содержание этих примесей определяют обычными химическими методами¹⁸.

Хранение

Фтористый водород можно сохранять в сконденсированном состоянии в сосудах из серебра, меди или монель-металла при охлаждении смесью льда и воды. Лучшими материалами при работе с фтористым водородом являются полимеризованные тетрафторэтилен (так называемый тефлон) или трифторхлорэтилен (известен также под названием флуоротен). Эти материалы, обладающие высокой химической устойчивостью, выпу-

скаются советской химической промышленностью под названиями «фторопласт-4» и «фторопласт-3».

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Z. anorg. allg. Chem.*, **178**, 289 (1929); **218**, 161 (1934).
2. W. Klatt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **222**, 226, 238 (1935).
3. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956; С. А. Вознесенский, Химия фтора, ОНТИ, 1937.
4. O. Ruff, *Die Chemie des Fluors*, Berlin, 1920.
5. Фтор и его соединения, т. I, Издательство, 1953.
6. Неорганические синтезы, Сборник I, Издательство, 1951.
7. В. С. Ятлов, И. Г. Рысс, Н. Н. Лашин, Сборник работ по химической технологии минеральных веществ, Труды УНИХИМ, т. II, УОГИЗ, 1933.
8. K. Wiechert, *Z. anorg. Chem.*, **261**, 310 (1950).
9. R. Jarry, W. Davis, *J. phys. Chem.*, **57**, 600 (1953).
10. O. Ruff, *Ber.*, **69A**, 181 (1936).
11. W. Klatt, *Z. anorg. Chem.*, **233**, 307 (1937).
12. J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2179 (1924).
13. F. Lemaire, *Ind. chim.*, **33**, 223 (1946); **34**, 24 (1947).
14. O. Ruff, M. Giese, *Z. anorg. allg. Chem.*, **219**, 143 (1934).
15. W. Claussen, J. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1820 (1934).
16. R. Long, J. Hildebrand, W. Morrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 182 (1943).
17. K. Wiechert, *Chemie*, **56**, 333 (1943).
18. W. Sherry, C. Swinehart, R. Dunphy, S. Ogburn, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, № 8, 483 (1944).

ХЛОР

Хлор Cl_2 — зеленовато-желтый газ с неприятным резким запахом, сильно действующий на дыхательные органы даже при большом разбавлении. В сжиженном состоянии — светлая, легко подвижная жидкость. Твердый хлор — светло-желтые ромбические кристаллы, при охлаждении до температуры жидкого воздуха — почти бесцветные. Молекулярный вес 70,91. Молярный объем 22,049 л. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,486. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,214 г. Темп. кип. —33,8°C; темп. пл. —101,0°C. Плотность в сжиженном состоянии при температуре кипения 1,5071 г/см³.

При обычных условиях хлор двухатомный газ; молекула хлора диссоциирует на атомы лишь при температуре выше 1450°C.

Растворимость газообразного хлора в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	10	15	20	30
Растворимость, *	4,61	3,148	2,680	2,299	1,799
Температура, °C	40	50	60	80	100
Растворимость, *	1,438	1,225	1,023	0,683	0,00

* Объем хлора при 0°C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при общем давлении (сумма парциальных давлений газа и водяного пара при данной температуре) 760 мм рт. ст.

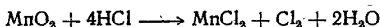
Давление паров твердого и жидкого хлора в зависимости от температуры:

Температура, °C	-118	-106,7	-101,6	-93,3	-84,5
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °C	-79,0	-71,7	-60,2	-47,3	-33,8
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Хлор сильно ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,001 мг/л.

Взаимодействие двуокиси марганца или перманганата калия с соляной кислотой¹⁻⁸

К двуокиси марганца или к перманганату калия приливают концентрированный раствор соляной кислоты. Выделяется хлор, содержащий примесь кислорода и хлористого водорода:



Первая реакция требует нагревания, вторая — протекает при комнатной температуре.

Реактивы

Двуокись марганца, ч. д. а.

Перманганат калия, х. ч. или ч. д. а.

Соляная кислота, х. ч., концентрированная ($d_4^{20} = 1,16$).

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$).

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 18).

Окись кальция, ч. д. а.

Аппаратура

Реакцию проводят в колбе (см. рис. 2,а, стр. 13) с пришлифованной пробкой, в которую впаяны капельная воронка и газоотводная трубка. Колба соединена последовательно с промывной склянкой с водой (для удаления из газа хлористого водорода), с промывной склянкой с концентрированной серной кислотой и с трубками с окисью кальция и пятиокисью фосфора (для высушивания). Очищенный газ конденсируют в приёмнике, охлаждаемом смесью сухого льда и ацетона. Все соединения в установке выполняются с

помощью шлифов. Следует избегать соединений посредством резиновых трубок и резиновых или корковых пробок.

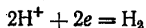
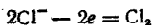
Получение. Двуокись марганца или тонко измельченный перманганат калия помещают в колбу и приливают по каплям (из капельной воронки) концентрированную соляную кислоту.

Если используют двуокись марганца, выделение газа регулируют нагреванием колбы. При применении перманганата калия реакция протекает очень энергично; при сильном разогревании колбы необходимо ее охлаждать.

Сконденсированный в приемнике газ испаряют и вторично конденсируют в другом приемнике, охлаждаемом до температуры -78°C смесью сухого льда и ацетона. Такую перегонку хлора повторяют несколько раз, откачивая каждый раз несконденсированные газы (в основном кислород). Полученный газ содержит примесей менее 0,05 мол. %. В большинстве случаев дальнейшая очистка не требуется; если необходим газ высокой чистоты, его подвергают фракционной дистилляции в высоком вакууме и перегоняют в приемники, охлаждаемые жидким воздухом. Используют только среднюю фракцию.

Метод электролиза раствора соляной кислоты^{1, 5, 9, 10}

Электролизом концентрированного раствора соляной кислоты¹⁰ или раствора хлорида натрия, насыщенного хлористым водородом⁵, получают хлор с небольшим содержанием примесей кислорода, хлористого водорода и водяных паров. При этом на аноде выделяется хлор, а в катодном пространстве выделяется водород:



Реактивы

Хлорид натрия, насыщенный при комнатной температуре раствор (~ 26%-ный).

Соляная кислота, х. ч., концентрированная ($d_{4}^{20} = 1,19$).

Аппаратура

Может быть использована электролитическая ячейка (см. рис. 5, стр. 15) с платиновым анодом; в качестве катода служит медная проволока. Сосуд, в который погружают анод, окружен кристаллическим хлоридом натрия; последний является своеобразной диафрагмой, отделяющей катодное пространство.

Другая форма электролизера с графитовым анодом и железным катодом показана на рис. 58.

Получение. Насыщенный раствор хлорида натрия и концентрированную соляную кислоту (в соотношении 1:1) вводят в

анодное пространство электролизера. Сначала на электролизер подают ток в обратном направлении, чтобы пропустить хлором катодное пространство. Затем проводят электролиз, добавляя периодически в анодное пространство соляную кислоту.

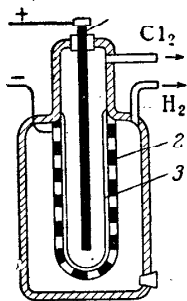


Рис. 58. Электролизер для получения хлора:

1—графитовый анод; 2—железный катод; 3—диафрагма из асбеста.

Выделяющийся хлор проходит через две промывные склянки с водой (для поглощения хлористого водорода) и через промывную склянку с концентрированной серной кислотой (для высушивания); для удаления остаточных количеств хлористого водорода и влаги к установке присоединяют трубки (или колонки) с окисью кальция и пятиокисью фосфора. Затем хлор конденсируют в приемнике при охлаждении до температуры около -78°C .

При применении графитового анода полученный газ содержит не более 0,01 % кислорода. Дальнейшую очистку проводят, как указано выше.

Очистка технического сжиженного хлора^{1, 5}

Сжиженный хлор из баллонов, получаемый электролизом водных растворов хлоридов, содержит примесь незначительных количеств кислорода, азота, хлористого водорода и влаги. Согласно ГОСТ 6718—53 содержание хлора в продукте должно быть не менее 99,5 %, содержание влаги — не более 0,06 %.

Для очистки хлор из баллона пропускают через две промывные склянки с концентрированной серной кислотой, затем через колонку с окисью кальция (для улавливания хлористого водорода) и для окончательного высушивания — через трубку с пятиокисью фосфора. Затем хлор сжижают, пропуская его через конденсатор, погруженный в охлаждающую смесь из сухого льда и ацетона. Несконденсированные газы (в основном кислород) откачивают. Хлор снова испаряют, конденсируют его в другом приемнике и откачивают газ над жидкой фазой; эту операцию повторяют несколько раз. После этого газ подвергают фракционной дистилляции в вакууме при температуре жидкого воздуха и отбирают среднюю фракцию.

Полученный хлор очень чист. По некоторым данным⁴, он содержит еще следы кислорода. Для полного удаления кислорода рекомендуется⁵ в течение нескольких дней пропускать чистый сухой водород через сжиженный хлор при температуре

около -78°C . Эффективность очистки повышается, если хлор сжижают в спиральной промывной склянке (см. рис. 28, стр. 51). Следует иметь в виду, что при такой обработке имеются большие потери хлора вследствие испарения.

Испытание чистоты

Измеряют давление паров жидкой фазы при нескольких температурах и по кривой зависимости $\lg p - \frac{1}{T}$ находят температуру кипения. Контролировать чистоту можно также определением температуры плавления твердого хлора.

Хранение

Хлор можно сохранять в газообразном состоянии в стеклянных сосудах над концентрированной серной кислотой и в сжиженном состоянии в стальных баллонах. Ртуть в качестве запирающей жидкости при хранении хлора не пригодна, так как взаимодействует с ним. Также не пригодны обычные смазки; наиболее пригоден хлорированный вазелин или фторированные смазки (см. стр. 28).

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательство, 1956.
2. L. Wöhler, S. Streicher, Ber., 46, 1596 (1913).
3. O. Höningsschmidt, B. Saffner, Z. anorg. allg. Chem., 163, 315 (1927).
4. W. Glaue, T. Powell, J. Am. Chem. Soc., 61, 1970 (1939).
5. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
6. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
7. C. Graebe, Ber., 35, 43 (1902).
8. S. Lewis, E. Wedekind, Z. angew. Chem., 22, 580 (1909).
9. M. Bodenstein, F. Unger, Z. physik. Chem., 11, 256 (1931).
10. M. Bodenstein, Z. Elektrochem., 22, 204 (1916).

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД

Хлористый водород HCl — бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Молекулярный вес 36,46. Молярный объем 22,24 л. Темп. кип. — $84,8^{\circ}\text{C}$; темп. пл. — -112°C . Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,2686. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,6400 г.

Растворимость хлористого водорода в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	5	10	15	20
Растворимость*	517	490	474	458	442
Температура, °C	25	30	40	50	60
Растворимость*	426	412	386	362	339

* Объем хлористого водорода при 0 °C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

В 1 объеме этилового спирта при 17°C растворяется 327 объемов хлористого водорода. При 18°C бензол растворяет около 2 вес. % хлористого водорода, 1 г эфира поглощает 0,3560 г хлористого водорода при 0°C и 0,2762 г при 15°C.

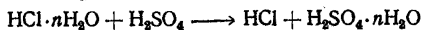
Давление паров жидкого хлористого водорода в зависимости от температуры:

Температура, °C	-85	-87	-89	-91	-93
Давление, мм рт. ст.	761,2	678,7	603,6	535,2	473,0
Температура, °C	-95	-97	-99	-103	-107
Давление, мм рт. ст.	416,7	366,0	320,3	243,0	181,7

Хлористый водород ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,005 мг/л.

Взаимодействие соляной и серной кислот¹⁻⁶

На концентрированную серную кислоту действуют соляной кислотой; при этом выделяется равномерный поток газообразного хлористого водорода, легко регулируемый скоростью прибавления соляной кислоты:

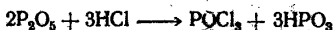


Рекомендуемый иногда обратный порядок прибавления кислот — серной к соляной — приводит к меньшему выходу хлористого водорода, так как в этом случае реакция протекает медленнее.

Выделяющийся газ может иметь небольшие количества газообразных примесей, содержащихся в исходных веществах (соляной и серной кислотах), т. е. хлор, двуокись и трехокись серы. Поэтому должно быть уделено внимание чистоте применяемых исходных реактивов.

Для высушивания хлористого водорода следует применять только концентрированную серную кислоту. Для этой цели нельзя использовать более эффективный осушитель — пятиокись фосфора, так как хлористый водород взаимодействует

с пятиокисью фосфора, причем образуется хлорокись фосфора, загрязняющая получаемый газ:



Реакция протекает вначале медленно, но с накоплением метафосфорной кислоты в пятиокиси фосфора хлористый водород поглощается все более интенсивно.

Пятиокись фосфора можно применять в качестве осушителя для хлористого водорода только в том случае, если после высушивания его конденсируют и далее подвергают фракционированной дистилляции.

Реактивы

Соляная кислота, х. ч., концентрированная ($d_{40}^{20} = 1,19$).

В реактивной соляной кислоте квалификации х. ч. содержится небольшое количество (до 0,0002%) свободного хлора, часть которого может быть увлечена выделяющимся хлористым водородом. Для связывания хлора рекомендуется к соляной кислоте добавлять 1% (по весу) сульфата железа (II).

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_{40}^{20} = 1,84$).

Для удаления из концентрированной серной кислоты присутствующих в ней окислов серы необходимо предварительно пропускать через нее ток сухого азота или воздуха (высушивание над $CaCl_2$, возгонной пятиокисью фосфора) в течение 2 ч.

Аппаратура

Для получения хлористого водорода применяют колбу, снабженную капельной воронкой и отводной трубкой (см. рис. 2, а и б, стр. 13). Для высушивания газа, выходящего из реакционной колбы, к ней присоединяют промывную склянку с концентрированной серной кислотой. Если необходима специальная тщательная очистка газа, то после промывной склянки с серной кислотой дополнительно присоединяют конденсатор, охлаждаемый до низкой температуры жидким воздухом; сконденсированный хлористый водород подвергают затем фракционированной дистилляции.

Для соединения частей аппаратуры нельзя применять резиновые трубки и пробки, так как хлористый водород разрушает резину и при этом загрязняется, в частности, различными сернистыми соединениями. Все детали установки должны соединяться посредством шлифов.

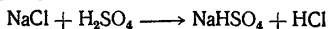
Получение. В реакционную колбу наливают необходимое количество концентрированной серной кислоты из расчета 100 мл на каждые 100 мл добавляемой концентрированной соляной кислоты (из 100 мл концентрированной соляной кислоты можно выделить около 30 г газообразного хлористого водорода). Соединяют последовательно колбу с промывной склянкой, содержащей концентрированную серную кислоту, и с конденсатором, погруженным в сосуд Дьюара с жидким воздухом. Затем в колбу постепенно приливают из капельной воронки концентрированную соляную кислоту и умеренно нагревают колбу (при-

близительно до 40 °C), поместив ее в водяную баню. Выделяющийся хлористый водород конденсируется в конденсаторе, охлаждаемом жидким воздухом.

Если требуется дальнейшая очистка полученного хлористого водорода, ее проводят методом фракционированной дистилляции в вакууме в обычных условиях и отбирают наиболее чистую среднюю фракцию (приблизительно $\frac{1}{3}$ объема сконденсированного хлористого водорода).

Разложение хлорида натрия серной кислотой^{1, 3-9}

Концентрированную серную кислоту приливают при слабом нагревании к хлориду натрия:



Газ высушивают и очищают, как описано выше.

Реактивы

Хлорид натрия, х. ч.

Серная кислота, х. ч., концентрированная, освобожденная от окислов серы, как указано выше (см. стр. 131).

Аппаратура

Для получения хлористого водорода из хлорида натрия используют реакционную колбу, снабженную капельной воронкой и брызгоуловителем (см. рис. 2, а, стр. 13). Колба соединена с промытой склянкой с концентрированной серной кислотой, где полученный хлористый водород освобождается от влаги, и с охлаждаемым конденсатором.

Получение. В реакционную колбу помещают необходимое количество измельченного (порошкообразного) хлорида натрия, в капельную воронку наливают рассчитанное количество концентрированной серной кислоты из расчета 1,7 вес. ч. серной кислоты на 1 вес. ч. хлорида натрия. Предварительно концентрированную серную кислоту разбавляют водой, взятой в количестве $\frac{1}{6}$ вес. ч. от количества кислоты. Серную кислоту постепенно приливают из капельной воронки в колбу. Вначале реакция идет довольно энергично; когда выделение газа замедляется, колбу умеренно нагревают.

Конденсацию газа и в случае необходимости его дальнейшую очистку проводят так же, как при получении его из соляной кислоты.

Испытание чистоты

Критерием чистоты газа может служить давление насыщенного пара сжиженного хлористого водорода при температуре кипения, а также другие физические константы, например тем-

пература плавления и плотность. Примесь свободного хлора может быть определена по чувствительной колориметрической реакции с о-толидином.

Хранение

Чистый хлористый водород можно сохранять в газометре над ртутью или над серной кислотой. Хранение на свету не оказывает на хлористый водород заметного влияния в течение нескольких месяцев.

Получение хлористого дейтерия DCl и хлористого водорода HCl ³⁷ описано в литературе¹⁰⁻¹².

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические синтезы, Сборник I, Издательлит, 1951.
2. O. Sweeney, J. Am. Chem. Soc., 39, 2186 (1917).
3. F. Fairbrother, J. Chem. Soc., 1933, 1539.
4. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, 1959.
5. L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. 1, Stuttgart, 1937, S. 40.
6. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательлит, 1956.
7. R. Gray, F. Burt, J. Chem. Soc., 95, 1633 (1909).
8. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
9. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
10. H. Urey, D. Rittenberg, J. Chem. Phys., 1, 137 (1937).
11. G. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 56, 494 (1934).
12. K. Clusius, G. Dickel, Z. physik. Chem., 44, B, 451 (1939).

ОКИСЬ ХЛОРА

Окись хлора Cl_2O — желто-коричневый газ с неприятным запахом, напоминающим запах хлора и иода. Молекулярный вес 86,91. Молярный объем 22,35 л. Темп. кип. $+2,2^\circ\text{C}$; темп. пл. -116°C . Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,0131. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,887 г.

1 объем воды при 0°C растворяет 200 объемов Cl_2O . Раствор обладает всеми свойствами хлорноватистой кислоты.

При повышенной температуре разлагается со взрывом. При низкой температуре (ниже температуры кипения) жидкая окись хлора обычно не взрывается, но взрывается при энергичном испарении и в присутствии органических веществ.

Оксись хлора разлагается также при действии солнечного света; этот процесс протекает в течение нескольких минут.

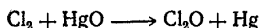
Давление насыщенных паров жидкой окиси хлора в зависимости от температуры:

Температура, °C	—98,5	—81,6	—73,1	—64,3	—54,3
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °C	—48,0	—39,4	—26,5	—12,5	+2,2
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Газ обладает сильным раздражающим действием на слизистые оболочки, вызывает кашель.

Окисление хлора окисью ртути¹⁻⁷

Оксись хлора получают при взаимодействии газообразного хлора и окиси ртути при обычной температуре (около 20 °C):



Полученный газ высушивают и конденсируют; в качестве примеси он содержит хлор. Для очистки газ подвергают двух-трехкратной дистилляции. После однократной перегонки газ содержит около 95% Cl_2O , после двукратной — получают почти чистую (99%-ную) Cl_2O ; при проведении трехкратной перегонки получают газ с содержанием Cl_2O около 100%, т. е. практически чистый.

Оксись хлора можно сохранять без разложения в течение длительного времени только в жидком состоянии при температуре не выше —80 °C. В этих условиях взрывы обычно не наблюдаются.

Реактивы

Нитрат ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, х. ч. или ч. д. а.

Едкий натр, х. ч. или ч. д. а.

Оксись ртути, осажженная желтая. Приливают на холоду 10%-ный раствор нитрата ртути к 10%-ному раствору едкого натра; избыток последнего должен составлять около 30%. После отстаивания осадок фильтруют, тщательно промывают водой и сначала высушивают при 110 °C, а затем медленно нагревают до 250 °C и при этой температуре выдерживают еще 10 мин.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Серная кислота, концентрированная.

Хлор, газообразный, из баллона или полученный, как описано на стр. 126.

Аппаратура

Хлор окисляют в двух последовательно включенных горизонтальных стеклянных трубках диаметром 2,5 см и длиной 25 см. Трубки помещены в сосуд с водой, для того чтобы во время пропускания хлора можно было поддерживать в них постоянную температуру около 20 °C. Вблизи входного

конца первой (по ходу газа) трубки впаяна боковая трубка, по которой подается воздух. К выходному концу второй (по ходу газа) трубки последовательно присоединяют на шлифах трубку с пятиокисью фосфора и конденсатор, соединенный с насосом.

Если для получения окиси хлора используют хлор из баллонов, его предварительно высушивают, пропуская через склянку с серной кислотой.

Для измерения давления газа в установке должен быть предусмотрен ртутный манометр.

Применимую аппаратуру перед получением окиси хлора необходимо тщательно вымыть для удаления органических веществ и высушить.

Все соединения в установке должны быть выполнены посредством стеклянных шлифов и кранов. Ни в коем случае нельзя применять резиновые или корковые пробки, а также резиновые трубки, так как при соприкосновении с ними, как жидкая, так и газообразная окись хлора *взрывается*.

В качестве смазки для кранов и шлифов рекомендуется применять высокохлорированный вазелин. Можно также смазывать их небольшим количеством концентрированной серной или фосфорной кислоты.

Получение. Трубки наполняют желтой окисью ртути и соединяют все части установки, как описано выше. Пропускают через установку хлор со скоростью 1—2 л/ч. Одновременно через боковую трубку подают воздух с такой скоростью, чтобы соотношение хлора и воздуха составляло приблизительно 1 часть хлора на 2—3 части воздуха*. Трубки с окисью ртути помещают в воду с температурой около 20°C и периодически встряхивают. Выходящий газ после высушивания в трубке с пятиокисью фосфора конденсируется в конденсаторе при охлаждении жидким воздухом. Затем сконденсированный газ перегоняют во второй конденсационный сосуд, предварительно отбросив небольшую начальную фракцию. Подобным образом перегонку повторяют еще один—два раза. Температура бани под сосудом, из которого ведется перегонка, не должна превышать +4°C.

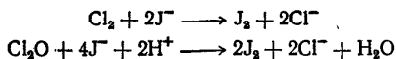
Производительность описанного метода получения окиси хлора невелика: в течение 4—6 ч можно получить около 15 г или около 6 л газа.

Испытание чистоты

Измерение давления паров жидкой окиси хлора может быть использовано для определения ее чистоты только при температурах значительно ниже температуры кипения. При температурах, близких к температуре кипения (особенно выше 0°C), разложение окиси хлора протекает настолько быстро, что этот критерий чистоты становится нехарактерным. Содержание при-

* Давление смеси газов над окисью ртути должно составлять 400—500 мм рт. ст. (слабое отсасывание насосом).

меси хлора в окиси хлора можно определить объемным методом, основанным на поглощении Cl_2O и Cl_2 подкисленным раствором иодида калия:



На основе этих уравнений рассчитывают содержание каждого из газов¹.

Хранение

Окись хлора можно хранить в сжиженном состоянии при температуре -80°C ; при этом разложение ее не наблюдается в течение длительного времени. При температуре около -20°C жидкая окись хлора разлагается через несколько дней.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bodenstein, G. Kistiakowsky, Z. physik. Chem., 116, B, 372 (1925).
2. W. Finkelberg, H. Schumacher, G. Steiger, Z. physik. Chem., 15B, 138 (1932).
3. J. Wallace, C. Goodeve, Trans. Farad. Soc., 27, 649 (1931).
4. S. Goldschmidt, H. Schüssler, Ber., 58, 569 (1925).
5. S. Goldschmidt, Ber., 52, 759 (1919).
6. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
7. E. Moelwyn-Hughes, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. (London), 131A, 179 (1931).

ДВУОКИСЬ ХЛОРА

Двуокись хлора ClO_2 — желтый газ с удушающим запахом, при сильном разбавлении слегка ароматный. Молекулярный вес 67,45. Молярный объем 22,39 л. Темп. кип. $+10,9^\circ\text{C}$; темп. пл. -76°C . Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,3320. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,013 г.

При нагревании до 100°C двуокись хлора разлагается со взрывом. Присутствие органических веществ ускоряет разложение и способствует взрыву. Жидкая двуокись хлора взрывается от незначительных механических воздействий. Газообразная двуокись хлора легко растворяется в воде: при 4°C в 1 объеме воды растворяется 20 объемов ClO_2 .

Давление паров жидкой двуокиси хлора в зависимости от температуры:

Температура, °С . . .	-67,1	-59,1	-50,1	-40,6	-29,6	-18,1	±0
Давление, мм рт. ст.	7	10	24	47	88	201	490
Температура, °С . . .	+5,2	+6,8	+7,9	+8,9	+9,9	+10,9	+11,1
Давление, мм рт. ст.	608	642	674	700	732	760	769

На рис. 59 приведена диаграмма растворимости двуокиси хлора в воде.

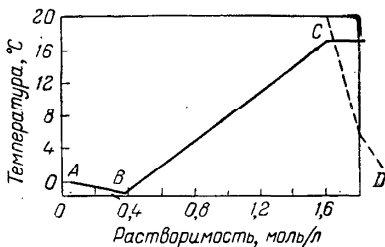
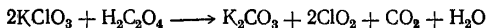


Рис. 59. Диаграмма растворимости двуокиси хлора в воде:

AB—кривая кристаллизации льда; BC—кривая растворимости гидрата ClO_2 ; CD—кривая, представляющая содержание ClO_2 в метастабильном растворе, насыщенном жидкой ClO_2 и пересыщенным ClO_2 -гидратом.

Взаимодействие хлората калия и щавелевой кислоты¹⁻⁷

При действии на хлорат калия щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты выделяется равномерный поток смеси двуокиси хлора и двуокиси углерода, скорость которого легко регулируется:



Разбавление двуокисью углерода значительно снижает возможность взрыва газообразной двуокиси хлора.

Газовую смесь высушивают и охлаждают до температуры около -80°C ; при этом двуокись хлора конденсируется, а большая часть двуокиси углерода удаляется. Несконденсированный газ откачивают. Для полного удаления растворенной двуокиси углерода проводят фракционированную дистилляцию при низкой температуре. Газ может содержать также небольшие количества хлора, от которого его очищают промыванием раствором бикарбоната натрия; последний реагирует с хлором, и медленно с двуокисью хлора.

При работе с двуокисью хлора следует помнить, что этот газ проявляет тенденцию к взрывам; для безопасной работы необходимо тщательно соблюдать разработанные условия его получения и хранения.

Реактивы

Хлорат калия, х. ч. или ч. д. а.

Серная кислота, х. ч. или ч. д. а., концентрированная ($d_{4}^{20}=1,84$).

Щавелевая кислота, х. ч. или ч. д. а.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Бикарбонат натрия, х. ч. или ч. д. а., 10%-ный раствор.

Аппаратура

Для разложения хлората калия используют круглодонную реакционную колбу, снабженную впаянной капельной воронкой и отводной трубкой. Газовая смесь поступает в промывную склянку с 10%-ным раствором бикарбоната натрия для очистки от хлора и затем через колонку с хлоридом кальция и трубку с пятиокисью фосфора поступает в конденсатор, охлаждаемый смесью из твердой углекислоты и ацетона. Для откачивания несконденсированных газов используют вакуумный насос, присоединяемый к конденсатору.

Все детали установки должны быть изготовлены из стекла и соединены между собой посредством стеклянных шлифов или спаев. Нельзя применять для соединений резиновые трубки, а также корковые и резиновые пробки. Следует обратить особое внимание на чистоту применяемой аппаратуры, так как присутствие следов органических веществ может способствовать взрыву двуокиси хлора.

Для того чтобы исключить фотохимическое разложение получаемой двуокиси хлора, необходимо, насколько возможно, исключить действие прямого, особенно солнечного, света. С этой целью применяют частичное затемнение или работают при красном свете.

Получение. В реакционную колбу помещают смесь из 125 г хлората калия и 90 г щавелевой кислоты. Затем из капельной воронки наливают в колбу 460 мл раствора серной кислоты, приготовленного смешением 60 мл концентрированной серной кислоты и 400 мл воды. Если выделение двуокиси хлора идет слишком бурно, рекомендуется поместить реакционную колбу в баню со льдом. Выделяющийся газ (смесь ClO_2 и CO_2) проходит через промывную склянку с 10%-ным раствором бикарбоната натрия и затем после сушки над хлоридом кальция и пятиокисью фосфора конденсируется при температуре около -80°C . После того как в конденсаторе накопится необходимое количество* двуокиси хлора, отпаивают реакционную колбу и с помощью вакуумного насоса откачивают несконденсированные газы (в основном двуокись углерода и воздух). Для полного

* Вследствие взрывоопасности двуокиси хлора не рекомендуется готовить в один прием большое количество ее.

удаления растворенных газов проводят дистилляцию при низкой температуре, повторяя каждый раз откачивание двуокиси углерода. Отбирают наиболее чистую среднюю фракцию.

Испытание чистоты

Очищенный фракционированной дистилляцией газ может содержать следы хлора, присутствие которого устанавливают качественной пробой с о-толидином; количественное определение хлора проводят колориметрически по той же реакции.

Измерение давления паров жидкой двуокиси хлора затруднительно (из-за ее склонности к разложению), оно может быть выполнено лишь в динамических условиях, что требует специального аппаратного оформления⁴.

Определение примеси хлора химическими методами описано в литературе^{3, 5, 7}.

Хранение

Двуокись хлора нельзя сохранять длительное время ни в сжиженном, ни в газообразном состоянии. Вследствие этого работа с двуокисью хлора затруднительна. В качестве запирающей жидкости нельзя использовать ртуть, которая взаимодействует с двуокисью хлора; при непродолжительном хранении в качестве запирающей жидкости можно применять серную кислоту. Можно также сохранять двуокись хлора в конденсационном сосуде, охлаждаемом жидким воздухом.

Жидкая двуокись хлора взрывается из-за незначительных механических воздействий, а также при нагревании.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bray, Z. physik. Chem., 54, 569 (1906).
2. H. Schumacher, G. Stieger, Z. physik. Chem., 7B, 364 (1930).
3. J. Spinks, J. Porter, J. Am. Chem. Soc., 56, 264 (1934).
4. H. Urey, H. Johnston, Phys. Rev., [2], 38, 2131 (1931).
5. R. Luther, R. Hoffmann, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 756 (1931).
6. W. Finkelberg, H. Schumacher, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 704 (1931).
7. J. Wallace, C. Goodeve, Trans. Farad. Soc., 27, 649 (1931).

БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД

Бромистый водород HBr — бесцветный газ с кислым запахом, дымящий на воздухе. Молекулярный вес 80,92. Молярный объем 22,21 л. Темп. кип. — $66,5^{\circ}\text{C}$; темп. пл. — $87,0^{\circ}\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,819. Вес 1 л газа

при 0 °С и 760 мм рт. ст. 3,630 г. В сжиженном состоянии бромистый водород представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, устойчивую к свету. Плотность в сжиженном состоянии при —68 °С равна 2,17 г/см³.

Растворимость бромистого водорода в воде в зависимости от температуры:

Температура, °С	—10	—5	0	+10	+25	+50	+75	+100
Растворимость*	645	630	611,6	581,4	532,1	468,6	406,7	344,6

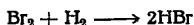
* Объем бромистого водорода при 0 °С и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при общем давлении (сумма парциальных давлений газа и водяного пара при данной температуре) 760 мм рт. ст.

Давление паров жидкого бромистого водорода в зависимости от температуры:

Температура, °С	—138,8	—127,4	—121,8	—115,4	—108,3
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °С	—103,8	—97,7	—88,1	—78,0	—66,5
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Синтез из элементов¹⁻⁴

Водород и пары брома пропускают над платиновым катализатором при температуре около 400 °С:



Образующийся бромистый водород высушивают, конденсируют и, если необходимо, дополнительно очищают методом фракционированной дистилляции.

Реактивы

Бром, жидкий, х. ч. или ч. д. а.

Водород, газообразный из баллона.

Азот, газообразный из баллона.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Бромид кальция, х. ч., плавленный.

Медные стружки. Предварительно стружки обрабатывают безизолом или другим органическим растворителем, затем разбавленной (1:1) азотной кислотой, промывают большим количеством воды и высушивают.

Платинированный асбест. Для приготовления платинированного асбеста сначала готовят асбест реактивной чистоты*. В фарфоровый стакан емкостью 5 л помещают 500 г чистого асбеста, применяемого для лабораторных работ (так называемый асбест для тиглей Гуча, ТУ 123—52), добавляют раствор едкого натра (500 г NaOH в 3 л воды) и закрывают стакан стеклом. Стакан помещают в водяную баню, нагреваемую до 60—70 °С, и выдерживают

* Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955.

при этой температуре 4—5 дней. После обработки асбест отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают три-четыре раза водой, затем кипятят с водой, снова фильтруют и несколько раз промывают водой. Асбест переносят в фарфоровый стакан и проводят обработку в описанных выше условиях сначала разбавленным раствором соляной кислоты (650 мл соляной кислоты $d_{4}^{20} = 1,19$ в 2,65 л воды), затем более концентрированным раствором соляной кислоты (2 л соляной кислоты $d_{4}^{20} = 1,19$ в 2 л воды) и, наконец, смесью азотной и соляной кислот (830 мл азотной кислоты $d_{4}^{20} = 1,37$ —1,40 и 2,5 л соляной кислоты $d_{4}^{20} = 1,19$). Асбест многократно промывают водой (полиоту отмывки кислот проверяют качественными пробами), отсасывая промывные воды на воронке Бюхнера, высушивают и прокаливают в муфельной печи при 1000 °С.

Для приготовления платнированного асбеста очищенный асбест пропитывают 10%-ным раствором платинхлористоводородной кислоты из расчета 7 мл раствора на 3 г асбеста. Массу выпаривают досуха при перемешивании и прокаливают при температуре красного каления (около 800 °С).

Аппаратура

Синтез проводят в приборе, приведенном на рис. 60. Водород из баллона (предварительно очищенный от кислорода, см. стр. 146) поступает че-

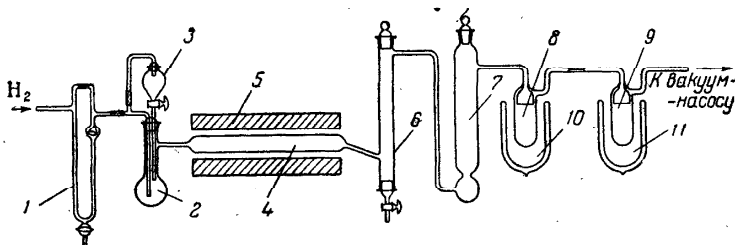


Рис. 60. Схема прибора для синтеза бромистого водорода из элементов:

1—реометр; 2—колба; 3—капельная воронка; 4—реакционная трубка; 5—печь; 6—колонка с медными стружками; 7—колонка с CaBr_2 ; 8, 9—конденсаторы; 10, 11—сосуды Дьюара.

рез реометр 1 в круглодонную колбу 2 емкостью около 200 мл, содержащую бром. В горло колбы впаяны капельная воронка 3, конец которой находится ниже отводной трубки колбы, и трубка, подводящая водород, доходящая почти до дна колбы.

Водород, насыщенный парами брома, поступает в реакционную трубку 4 с платнированным асбестом, изготовленную из тугоплавкого стекла (пирекс или молибденовое), диаметром 4 см и длиной 50 см. В трубку помещают приблизительно 300 г платнированного асбеста; трубка должна быть заполнена платнированным асбестом плотно, так чтобы не оставалось каналов, по которым могут проходить бром и водород, не вступая в реакцию. Присутствие большого количества непрореагировавшего брома в газе, выходящем из трубки 4, может привести к снижению эффективности его дальнейшей очистки. Трубка 4 помещена в печь 5, нагреваемую до 350 °С. Выходящий из реакционной трубки бромистый водород в смеси с избытком водорода проходит

через колонку 6 диаметром 4 см, длиной около 60 см, наполненную медными стружками для связывания следов брома в виде бромида меди*.

После высушивания в колонке 7 с плавленым бромидом кальция газ поступает в конденсатор 8, охлаждаемый смесью твердой уголекислоты и ацетона, и далее в конденсатор 9, охлаждаемый жидким воздухом, где бромистый водород конденсируется в твердом состоянии.

Ввиду агрессивного действия бромистого водорода на резиновые трубки все соединения в аппаратуре осуществляются с помощью спаев и шлифов. В качестве смазки для шлифов используют чистый вазелин.

Получение. Пропускают через установку поток высушенного азота (высушивание плавленым хлоридом кальция и пятиокисью фосфора) для вытеснения из нее воздуха; обычно пропускают 7—10-кратный объем азота по отношению к общему объему установки. Затем таким же образом пропускают через установку водород для удаления азота и печь нагревают до 350°C. Как только печь нагреется до этой температуры, из капельной воронки 3 в колбу 2 наливают 50 мл брома и пропускают через колбу поток водорода. Колбу 2 с бромом нагревают на водяной бане до 40°C. Скорость потока водорода регулируют в зависимости от требуемого количества бромистого водорода: при скорости потока водорода около 200 л/ч в течение 1 ч можно получить около 500 г (или около 150 л) бромистого водорода.

Газ, выходящий из трубки, должен быть бесцветным или лишь слегка окрашенным в желтоватый цвет.

Так как давление паров брома при 40°C составляет 392 мм рт. ст., следует тщательно укрепить все шлифы с помощью пружинных или других креплений.

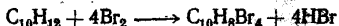
Образующийся бромистый водород высушивается в колонке 7 с плавленым бромидом кальция и далее поступает в небольшой конденсатор 8, охлаждаемый до —70°C смесью твердой двуокиси углерода и ацетона. Здесь конденсируются пары брома и воды, а также небольшое количество жидкого бромистого водорода, через который пропускают получаемый газ. Затем бромистый водород конденсируют в твердом состоянии в конденсаторе 9, охлаждаемом жидким воздухом.

После того как конденсатор 9 наполнится необходимым количеством твердого бромистого водорода, капиллярное сужение между конденсаторами 8 и 9 запаивают и отделяют конденсатор 9 от установки для получения газа. Затем, если необходима дальнейшая очистка, проводят фракционную дистилляцию, используя среднюю фракцию.

* Для удаления избытка брома иногда рекомендуется пропускать газ через колодку, наполненную стеклянными бусами, покрытыми слоем влажного красного фосфора. Однако применение фосфора связано с образованием летучих соединений фосфора, загрязняющих бромистый водород.

Взаимодействие тетрагидронафталина и брома^{1, 5-10}

При прибавлении жидкого брома к тетрагидронафталину (тетралину) при комнатной температуре выделяется равномерный поток газообразного бромистого водорода:



Получается чистый сухой газ, содержащий лишь незначительную примесь (менее 0,005%) паров тетрагидронафталина*, от которой он полностью может быть освобожден конденсацией и фракционированной дистилляцией. Образующийся при реакции тетрабромнафталин иелетуч.

Недостатком метода является значительный расход брома, так как только половина затраченного брома участвует в образовании бромистого водорода.

Выход бромистого водорода составляет 90% от рассчитанного согласно стехиометрии реакции. В присутствии воды выход снижается, поэтому необходимо тщательно высушивать применяемый тетрагидронафталин.

Реактивы

Тетрагидронафталин (тетралин). Продажный препарат высушивают над обезвоженным сульфатом натрия и перегоняют на песчаной бане (темп. кип. тетралина 207 °С).

Бром, жидкий, х. ч. или ч. д. а.

Аппаратура

Получение бромистого водорода проводят в приборе, показанном на рис. 61. Реакционная колба 1 емкостью 1 л, снабженная стеклянной пробкой с впаянными в нее капельной воронкой 2 и отводной трубкой, соединена с промывной склянкой 3, содержащей тетрагидронафталин. Выделяющийся газ проходит через склянку 3, где удаляются следы брома, и далее поступает в ряд U-образных трубок 5, охлаждаемых ступенчато с помощью сосудов Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона до температуры приблизительно от -20 до -70 °С. В последней (по ходу газа) трубке сжижается некоторое количество бромистого водорода, в котором промываются последующие порции газа. Таким образом бромистый водород освобождается от влаги и паров тетрагидронафталина и поступает в конденсатор 6, охлаждаемый жидким воздухом.

Получение. В реакционную колбу 1 (см. рис. 61) наливают необходимое количество тетрагидронафталина, исходя из расчета, что для получения 4 моль бромистого водорода достаточно 1 моль тетрагидронафталина; при этом следует также учесть, что выход бромистого водорода составляет около 90% от теоретического. В капельную воронку наливают жидкий бром.

* Давление паров тетрагидронафталина при 20 °С менее 0,1 мм рт. ст.

Соединяют реакционную колбу с остальными частями установки и бром по каплям приливают из воронки в колбу. В начале реакции может наблюдаться сильное разогревание колбы. В этом случае колбу помещают в холодную водяную баню. Если бром прибавляют с постоянной скоростью, получается равномерный поток бромистого водорода. Когда реакция замедляется, водяную баню под колбой нагревают до 30—40 °С.

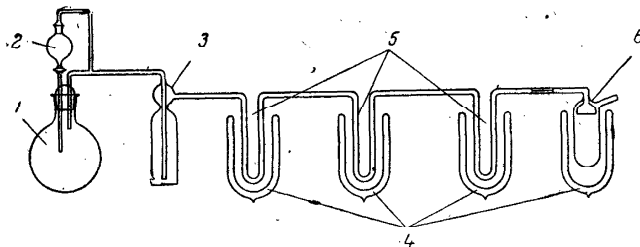


Рис. 61. Схема прибора для получения бромистого водорода при взаимодействии брома и тетрагидронафталина (тетралина):

1—реакционная колба; 2—капельная воронка; 3—промывная склянка с тетрагидро-нафталином; 4—сосуды Дьюара; 5—U-образные трубки; 6—конденсатор.

По окончании выделения газа конденсатор 6, содержащий сконденсированный твердый бромистый водород, отделяют от установки, для чего запаивают трубку между последней (по ходу газа) U-образной трубкой 5 и конденсатором 6 в месте капиллярного сужения.

Если необходим газ особой чистоты, полученный бромистый водород перегоняют и отбирают среднюю фракцию.

Испытание чистоты

Бромистый водород, синтезированный из элементов и очищенный, как описано выше, может содержать лишь незначительные примеси влаги и паров брома (менее 0,1 %).

Газ после очистки методом фракционированной дистилляции содержит менее 0,001 % примесей. Чистоту полученного бромистого водорода или отдельных фракций можно контролировать по давлению насыщенного пара жидкой фазы, измеряемому с помощью ртутного манометра.

Хранение

Хорошо высушенный бромистый водород можно сохранять непродолжительное время над ртутью.

Получение бромистого дейтерия DBr описано в литературе¹¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические синтезы, Сборник I, Издательский, 1951.
2. T. Richards, O. Höningschmidt, J. Am. Chem. Soc., **32**, № 12, 1581 (1910).
3. L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. 1, Stuttgart, 1937
4. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1960.
5. И. Губен, Методы органической химии, т. III, вып. 3, ОНТИ, Гл. ред. хм. лит., 1935.
6. E. Moles, J. chim. phys., **14**, 389 (1916).
7. A. Müller, Monatsh., **49**, 29 (1928).
8. G. Baxter, J. Am. Chem. Soc., **28**, 1322 (1906).
9. G. Baxter, Z. anorg. allg. Chem., **50**, 389 (1906).
10. M. Travers, Experimentelle Untersuchungen von Gasen, 1920.
11. J. Bates, J. Halford, L. Anderson, J. Chem. Phys., **3**, 531 (1935).

ИОДИСТЫЙ ВОДОРОД

Иодистый водород HI — бесцветный газ с удушливым кислым запахом, дымящий на воздухе. Молекулярный вес 127,91. Молярный объем 22,10 л. Темп. кип. $-35,1^\circ\text{C}$; темп. пл. $-50,9^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 4,478. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 5,789 г. В 1 объеме воды растворяется при 10°C около 425 объемов иодистого водорода.

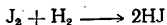
Давление паров твердого и жидкого иодистого водорода в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$. . .	$-123,3$	$-109,6$	$-102,3$	$-94,5$	$-85,6$
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, $^\circ\text{C}$. . .	$-79,8$	$-72,1$	$-60,3$	$-48,3$	$-35,1$
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

В сжиженном состоянии иодистый водород представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, очень легко разлагающуюся на свету с выделением иода.

Синтез из элементов¹⁻⁷

Пары иода и водород пропускают над платинированным асбестом (катализатор) при температуре $500-600^\circ\text{C}$:



При достаточной чистоте исходных веществ — иода и водорода, этот метод даст наиболее чистый молекулярный водород. Примесями газа могут быть только примеси примененных реагентов. Если используют водород из баллонов, то его предварительно тщательно очищают от кислорода и высушивают. Для связывания хлорида и бромида, которые могут присутствовать в исходном иоде, рекомендуется к иоду прибавлять 5 вес. % иодида калия.

Выход молекулярного водорода составляет около 90%.

Реактивы

Иод кристаллический, х. ч.

Иодид калия, х. ч.

Платинированный асбест (приготовление, см. стр. 140).

Силикагель.

Хлорид меди (II).

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 49).

Водород, газообразный, из баллона. Очень эффективную очистку⁸ водорода от кислорода проводят посредством препарата, представляющего собой медь, осажденную на силикагеле (активная медь).

Препарат готовят следующим образом: 250 г хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 2 л воды. К раствору добавляют 250 г силикагеля с размером зерен 1,5–2 мм, нагревают до 60 °C и смешивают с нагретым до 60 °C раствором 200 г едкого натра в 500 мл воды. Всю массу выдерживают при перемешивании в течение 10 мин при 60 °C. Затем смесь выливают в большой сосуд (фарфоровая или эмалированная чаша), содержащий 5–6 л воды, дают осадку отстояться и сливают прозрачную жидкость над осадком. Осадок несколько раз промывают декантацией, переносят на бюхнеровскую воронку и отсасывают промывную воду. Полученную массу вынимают из воронки, слегка подсушивают на воздухе и формуют из нее шарики диаметром 3–4 мм. Шарники нагревают при 180 °C в течение нескольких часов, пока они не приобретут коричневую окраску.

Рис. 62. Колонка для очистки водорода от кислорода:

1—кран для выхода водорода;
2—нихромовая проволока;
3—кран для выхода водорода;
4—кран для выпуска конденсата.

Приготовленный препарат помещают в колонку (рис. 62) из тугоплавкого стекла (диаметр 3–4 см, длина 60 см), на которую навита нихромовая проволока для электрообогрева. На дно колонки кладут слой стеклянной ваты, сверху над массой также помещают стеклянную вату. После заполнения через колонку пропускают ток водорода до удаления воздуха и затем, не прекращая пропускание водорода, включают обогрев колонки. С помощью реостата устанавливают температуру колонки 200 °C. При этой температуре продолжают пропускать водород до полного восстановления окиси меди в металлическую медь. Конец восстановления определяют по прекращению выделения влаги и по переходу окраски препарата из коричневой в темно-фиолетовую. По окончании восстановления окиси меди колонка может быть применена для очистки водорода, используемого в синтезе молекулярного водорода.

При восстановлении препарата меди водород поступает в колонку через кран 1 и выходит через кран 4; при пользовании колонкой для очистки водорода последний также впускают через трехходовый кран 1, очищенный газ выходит через кран 3.

При очистке водорода колонка может работать непрерывно. Содержание кислорода в очищенном газе — менее 0,001 объема. %.

Аппаратура

Основными частями прибора для получения нодистого водорода из элементов (рис. 63) являются широкогорлая круглодонная колба 4 из тугоплав-

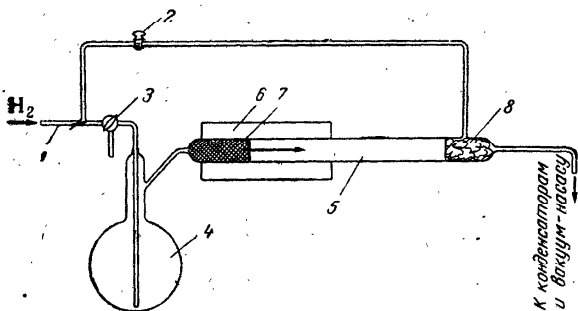


Рис. 63. Схема прибора для получения нодистого водорода из элементов:

1—трубка для входа водорода; 2—кран; 3—трехходовой кран; 4—колба с иодом; 5—реакционная трубка; 6—трубчатая печь; 7—часть трубки, заполненная катализатором; 8—стеклянная вата.

кого стекла (пирекс или молибденового) емкостью около 500 мл, содержащая иод, и припаянная к ней трубка 5 диаметром 2 см, длиной 90 см, также изготовленная из тугоплавкого стекла. Трубку 5 перед припаянием к колбе наполняют платинированным асбестом 7 на протяжении 20 см от ее входного конца. Часть трубки, заполненная платинированным асбестом, помещена в печь 6, нагреваемую до 500—600 °С. Остальная часть трубки длиной около 60 см служит для конденсации паров иода, не вошедшего в реакцию.

Колба 4 снабжена трубкой 1, подводящей водород, которая посредством боковой трубки соединяется с выходным концом реакционной трубки 5. Если кран 2 закрыт, водород поступает в колбу 4 и реакционную трубку 5. Когда получение нодистого водорода заканчивается, трехходовой кран 3 ставят в положение, при котором колба отключена от источника водорода, и открывают кран 2. Таким образом, водород поступает в обратном направлении через трубку в колбу. Если при этом часть трубки, содержащую сконденсированный иод, нагревать (например, с помощью разъемной трубчатой печи), а колбу 4 охлаждать, то иод можно вернуть обратно в колбу.

К выходной части трубки 5 присоединяют конденсаторы (на рисунке не показаны), в которых конденсируют нодистый водород. Первый (по ходу газа) конденсатор охлаждают смесью льда и соли для удаления влаги и паров иода, за ним следуют три конденсатора, охлаждаемые жидким воздухом.

Соединение отдельных частей прибора производится с помощью шлифов. Нельзя применять для соединений резиновые трубки или пробки, так как

иод и иодистый водород разрушают их, при этом иодистый водород загрязняется.

Если по условиям работы не требуется газ очень высокой чистоты (например, если иодистый водород используется для препаративных целей), можно использовать для соединений корковые пробки. Однако они также довольно быстро разрушаются.

Для смазывания шлифов и кранов можно применять чистый вазелин, на который иодистый водород действует лишь очень незначительно, или 85%-ный раствор фосфорной кислоты.

Получение. После подготовки прибора через него пропускают в течение 1 ч со скоростью 15—20 л/ч поток водорода, очищенного от кислорода в колонке с активной медью, как указано выше. Перед поступлением в прибор водород, выходящий из колонки, предварительно высушивают, пропуская его через колонку с плавленым хлоридом кальция и через две трубки с пятиокисью фосфора. Тщательная продувка прибора водородом необходима для полного удаления из него воздуха, так как в реакционной трубке в присутствии катализатора реакция между водородом и кислородом протекает очень бурно и может сопровождаться взрывом. Затем, не прекращая пропускать через прибор водород, нагревают колбу с иодом, погружая ее в масляную баню, нагретую приблизительно до 150—160 °С. Одновременно нагревают часть трубки, содержащую платинированный асбест, до 500 °С. Ток водорода регулируют таким образом, чтобы он поступал в незначительном избытке (в части трубки, расположенной после реакционной зоны, должна быть заметна лишь слабо-розовая окраска паров иода); этим достигается равномерное выделение иодистого водорода.

После того как весь иод из колбы 4 испарится, выключают печь 6 и водород продолжают пропускать до охлаждения платинированного асбеста.

Сконденсированный (в твердом состоянии) при охлаждении жидким воздухом иодистый водород очищают двукратной возгонкой при низкой температуре, предварительно удалив несконденсированные газы откачиванием вакуум-насосом.

При тщательном соблюдении приведенной методики получения иодистый водород практически не содержит примесей и испытание его чистоты в большинстве случаев является излишним.

Взаимодействие иода, фосфора и воды⁹⁻¹¹

При добавлении к иоду на холоду смеси фосфора и воды выделяется газообразный иодистый водород:



Образующийся иодистый водород поглощают водой при охлаждении до 0 °С до получения насыщенного раствора; из

последнего при нагревании или при действии P_2O_5 выделяется поток газообразного иодистого водорода.

Этот довольно часто применяемый метод получения иодистого водорода имеет, однако, серьезные недостатки: полученный иодистый водород загрязняется летучими соединениями фосфора (иодид фосфония, гидриды фосфора) и требует тщательной очистки, кроме того, в растворе после отгонки остается большое количество иодистого водорода, так как иодистоводородная кислота образует с водой азеотропную смесь (при содержании HJ 57% $d_4^{20}=1,7$), кипящую при $127^\circ C$. Тем не менее этот метод ввиду его простоты часто может быть успешно применен для многих целей, например при использовании иодистого водорода в препаративных синтезах.

Реактивы

Иод кристаллический, х. ч.

Фосфор красный, предварительно промытый сероуглеродом и водой

Пятиокись фосфора, ч. д. а.

Аппаратура

Для получения иодистого водорода используют реторту с тубусом, направленным вверх. Тубус снабжен пришлифованной пробкой, в которую впаина капельная воронка. К отводной трубке реторты последовательно присоединены небольшая ловушка, наполненная стеклянной ватой, затем промывная склянка небольшого размера, содержащая воду для промывки газа, и, наконец, промывная склянка с водой для поглощения иодистого водорода. Для соединения отдельных частей установки к ним припаивают шлифы. В качестве смазки для шлифов используют 85%-ный раствор фосфорной кислоты или чистый вазелин.

Для отгонки иодистого водорода из полученного концентрированного раствора иодистоводородной кислоты используют колбу (см. рис. 2,а, стр. 13).

Получение*. В реторту вносят 100 г иода и 10 мл воды, смазывая ею иод. Отдельно в чашке растирают 5 г красного фосфора с 10 мл воды до получения кашицы, которую вносят в капельную воронку. Соединяют все части прибора; промывную склянку с водой, используемую для поглощения иодистого водорода, помещают в баню с смесью льда и воды. Осторожно выпускают из капельной воронки в колбу одну каплю смеси воды и фосфора. Когда реакция начнется, в колбу постепенно по капле добавляют все содержимое капельной воронки. Следует избегать быстрого внесения фосфора, так как при этом может произойти взрыв. Если выделение иодистого водорода замедляется, можно слегка нагреть реторту. Когда выделение газа прекратится, из полученного раствора отгоняют иодистый водород.

* Приводятся количества реактивов, необходимые для получения приблизительно 70 г иодистого водорода.

Для этого в колбу (см. рис. 2,а, стр. 13) или реторту из термостойкого стекла помещают чистую пятиокись фосфора, в капельную воронку наливают раствор иодистоводородной кислоты ($d_4^{20} \approx 2$) и очень осторожно по капле наливают раствор из воронки в колбу (при охлаждении колбы). При этом получают равномерный поток иодистого водорода, который проходит через конденсатор, охлаждаемый смесью льда и соли (для удаления паров воды и иода), и поступает в конденсатор, охлаждаемый жидким воздухом.

Если требуется иодистый водород высокой чистоты, полученный препарат необходимо подвергнуть многократной фракционной возгонке в вакууме.

Испытание чистоты

Чистоту газа можно контролировать по температуре плавления, а также по давлению паров жидкой фазы.

Хранение

Иодистый водород можно сохранять только в сконденсированном состоянии, при низкой температуре. Конденсатор, снабженный кранами, смазанными чистым вазелином, помещают в сосуд Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона (температура около -80°C). Для того чтобы избежать фотохимического разложения жидкого иодистого водорода, рекомендуется поместить конденсатор в темном месте. Признаком разложения иодистого водорода является окрашивание бесцветной жидкости в желтый цвет.

Получение иодистого дейтерия D_2 описано в литературе¹².

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bodenstein, Z. physik. Chem., 13, 59 (1894).
2. M. Bodenstein, Z. physik. Chem., 29, 295 (1899).
3. M. Bodenstein, F. Lieneweg, Z. physik. Chem., 119, 124 (1926).
4. W. Giauque, R. Wiebe, J. Am. Chem. Soc., 51, 1441 (1929).
5. J. Bates, G. Lavin, J. Am. Chem. Soc., 55, 81 (1933).
6. Неорганические синтезы, Сборник I, Издательство, 1951.
7. R. Ogg, J. Am. Chem. Soc., 56, 526 (1934).
8. Л. М. Конторович, Ф. М. Рапопорт, Зав. лаб., 17, 632 (1951).
9. R. Dillon, W. Joung, J. Am. Chem. Soc., 51, 2389 (1929).
10. K. Bonhoeffer, W. Steiner, Z. physik. Chem., 122, 288 (1926).
11. G. Rollefson, J. Bocher, J. Am. Chem. Soc., 53, 1728 (1931).
12. J. Bates, J. Halford, L. Anderson, J. Chem. Phys., 3, 531 (1935).

СЕРОВОДОРОД

Сероводород H_2S — бесцветный газ с неприятным запахом, напоминающим запах тухлых яиц. Молекулярный вес 34,08. Молярный объем 22,14 л. Темп. кип. —59,5 °C: темп. пл. —85,6 °C. Плотность по воздуху при 0 °C и 760 мм рт. ст. 1,1906. Вес 1 л газа при 0 °C и 760 мм рт. ст. 1,539 г.

Смеси сероводорода с воздухом взрывоопасны при содержании сероводорода от 4,3 объемн. % (нижний предел взрываемости) до 45,5 объемн. % (верхний предел взрываемости).

Температура воспламенения сероводорода в воздухе при атмосферном давлении 346—379 °C.

Растворимость сероводорода в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
Растворимость* . . .	4,670	3,977	3,399	2,945	2,582	2,282	2,037	1,831

Температура, °C	40	45	50	60	70	80	90	100
Растворимость* . . .	1,660	1,516	1,392	1,190	1,022	0,917	0,84	0,84

* Объем сероводорода при 0 °C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Давление паров твердого и жидкого сероводорода в зависимости от температуры:

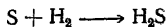
Температура, °C	—110,0	—99,7	—90,6	—87,7
Давление, мм. рт. ст.	18	43	91	112

Температура, °C	—80,9	—72	—64,7	—60,1	—58,1
Давление, мм. рт. ст.	188	393	573	732	822

Сероводород — ядовит! Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе 0,01 мг/л. Концентрации 1 мг/л и выше опасны для жизни.

Синтез из элементов¹⁻³

Пары серы и водород пропускают через трубку, нагреваемую до 600 °C:



Реакция ускоряется в присутствии пористых материалов: кусочков необожженного фарфора или пемзы.

Этот метод позволяет получать наиболее чистый сероводород.

Если в задачу работы входит получение сероводорода очень высокой степени чистоты (с содержанием примесей менее 0,001 %), полученный сероводород конденсируют и подвергают фракционированной дистилляции.

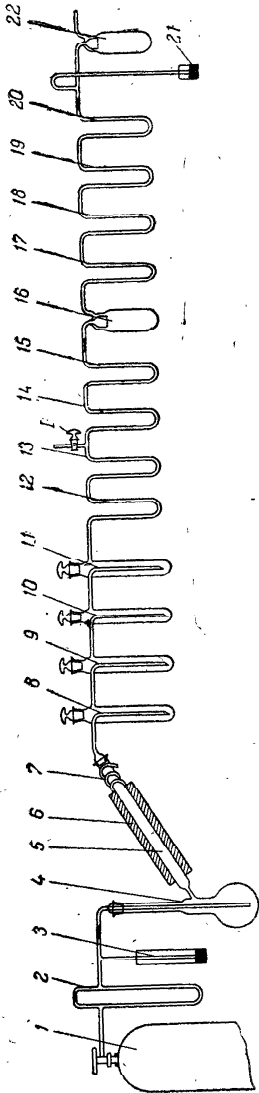


Рис. 64. Схема установки для получения сероводорода из элементов:

1—баллон с водородом; 2—реометр; 3—предохранительный клапан; 4—колба; 5—реакционная трубка; 6—трубчатая печь; 7—спираль из медной или свинцовой трубки, охлаждаемая водой; 8—10—щелочные склянки с водой; 11—колонка с водой; 12—15—трубки для конденсации влаги; 16, 22—концевые трубки; 17—20—трубки для конденсации примесей; 21—рутутный манометр; 1—кран.

Р-активы

Водород, газообразный, из баллона, очищенный от кислорода (см. стр. 146).

Азот, газообразный, из баллона, очищенный от кислорода (см. стр. 146).

Серя, чистая. Продажный препарат серы квалификации «чистая» содержит около 0,3% минеральных примесей (зольного остатка). Для очистки от этих примесей серу не менее двух раз перекристаллизовывают из чистого сероуглерода.

Для этого 300 г серы растворяют в 750 мл чистого сероуглерода. Раствор отфильтровывают от механических примесей и переводят его в колбу прибора для перегонки. Колбу осторожно нагревают на водяной бане (температура кипения сероуглерода 46,5 °C) и отгоняют 550—570 мл сероуглерода. Оставшийся раствор очень медленно охлаждают и отфильтровывают выделившиеся кристаллы серы, которые затем высушивают при комнатной температуре в течение 1—2 дней (до исчезновения запаха сероуглерода). При работе с сероуглеродом следует иметь в виду, что его пары ядовиты, взрывоопасны и огнеопасны. Перекристаллизацию серы из сероуглерода следует проводить, пользуясь эффективной тягой. *Нельзя нагревать колбу с сероуглеродом на открытом пламени или помещать ее вблизи открытого пламени.*

Фарфор, необожженный или *пемза*. Кусочки необожженного фарфора или пемзы диаметром 3—4 мм кипятят последовательно с концентрированной соляной кислотой, разбавленной серной кислотой и затем несколько раз с водой до исчезновения реакции на хлорид-ион и сульфат-ион. Затем эти кусочки высушивают, прокаливают в токе водорода и охлаждают, не прекращая тока водорода.

Аппаратура

Для получения сероводорода применяют установку, показанную на рис. 64. Водород из баллона 1 через реометр 2 и предохранительный клапан (рутутный затвор) 3 поступает в реакционную колбу 4 из тугоплавкого стекла, содержащую серу, нагреваемую приблизительно

до 250 °С. Насыщенный парами серы водород поступает в трубку 5 (диаметр 2,5 см, длина 150 см), также изготовленную из тугоплавкого стекла.

Трубка 5 помещена в электрическую трубчатую печь 6, нагреваемую до 600 °С. Трубка на протяжении 80 см от ее входного конца наполнена кусочками прокаленной пемзы или необожженного фарфора. Колба 4 и трубка 5 должны быть припаяны друг к другу. В трубке 5 на расстоянии 10 см от выхода помещают плотный тампон из стеклянной ваты, который служит для улавливания частиц серы (конденсирующейся на холодных частях трубки), увлекаемых выходящим газом. Образующийся сероводород в смеси с избытком водорода поступает для очистки в склянки 8, 9, 10, содержащие воду, затем в колонку 11 с ватой и далее в ряд охлаждаемых U-образных трубок-ловушек 12, 13, 14, 15 для конденсации влаги. В конденсаторе 16, охлаждаемом с помощью жидкого воздуха, сероводород конденсируется. Конденсатор 22 и U-образные трубки 17, 18, 19, 20 служат для фракционной дистилляции сероводорода, сконденсированного в сосуде 16.

Манометр 21 используют для контроля чистоты отдельных фракций сероводорода по давлению паров жидкой фазы.

Все соединения в установке выполняются с помощью шлифов. Для смазки шлифов применяют вазелин.

Получение. Получение сероводорода и работу с ним необходимо проводить под тягой.

В колбу 4 помещают около 250 г очищенной серы, собирают установку, как показано на схеме (см. рис. 64), и пропускают из баллона ток высушенного азота (высушивание плавленым хлоридом кальция или едким кали и пятиокисью фосфора) для вытеснения воздуха из установки; обычно пропускают 7—10-кратный объем азота по отношению к объему водорода для вытеснения азота и, не прекращая пропускание водорода, нагревают трубку 5 до 600 °С. Как только в трубке будет достигнута эта температура, нагревают колбу 4 с серой приблизительно до 250 °С, для чего колбу помещают на песчаную баню. Одновременно конденсатор 16 охлаждают жидким воздухом. Скорость потока водорода должна составлять 8—9 л/ч. Для того чтобы предотвратить оседание серы на холодной части отводной трубки колбы 4 и забивку трубки, последнюю изолируют асбестовым волокном. Температуру U-образных трубок 12, 13, 14, 15 поддерживают соответственно около: —20; —40; —55; —55 °С; для охлаждения трубок используют смесь твердой углекислоты и ацетона.

При температуре жидкого воздуха (около —190 °С) сероводород выделяется в конденсаторе 16 в виде блестящих иголок длиной свыше 2 см. Периодически сосуд Дьюара с жидким воздухом отставляют в сторону и дают конденсатору нагреться; при этом сероводород сжижается и небольшая часть газа испаряется через трубку манометра 21.

После того как в конденсаторе 16 соберется достаточное количество сконденсированного сероводорода, закрывают

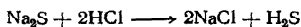
кран *I* и запаивают капиллярное сужение между U-образной трубкой *15* и конденсатором *16*, отделяя конденсатор *16* от установки.

Если необходима дополнительная очистка полученного сероводорода, его подвергают фракционированной дистилляции. Для этого конденсатор *16* полностью погружают в сосуд Дьюара с жидким воздухом и с помощью ртутного насоса создают в системе высокий вакуум. Трубки *17*, *18*, *19*, *20* охлаждают в сосудах Дьюара, наполненных смесью твердой углекислоты и ацетона. Затем прекращают охлаждение конденсатора *16* и дают испариться около $\frac{1}{3}$ сконденсированного сероводорода, откачивая газ с помощью насоса. После этого охлаждают сосуд *22*, помещая его в сосуд Дьюара с жидким воздухом, и собирают среднюю фракцию (немного более $\frac{1}{3}$ от первоначального объема сконденсированного сероводорода). Оставшуюся часть сероводорода в конденсаторе *16* отбрасывают.

Подобным образом проводят фракционированную дистилляцию еще один раз. Полученный газ содержит менее 0,001% посторонних примесей.

Разложение сульфидов металлов кислотой^{1, 4-8}

Сульфиды натрия и железа при действии соляной кислоты выделяют сероводород:



Получаемый сероводород может содержать некоторые примеси, образующиеся из примесей исходных реагентов: мышьяковистый водород, двуокись углерода, а также водород, хлористый водород и воздух. Не рекомендуется применять для разложения сульфидов серную кислоту, так как она частично восстанавливается в двуокись серы, которая загрязняет газ.

Полученный газ подвергают химической очистке для удаления всех примесей, кроме воздуха и водорода. Наличие последних во многих случаях не мешает проводимым препаративным или исследовательским работам. Для получения совершенно чистого газа сероводород конденсируют и затем проводят фракционную дистилляцию в высоком вакууме.

Реактивы

Сульфид железа, ч. д. а., или сульфид натрия, ч. д. а.

Соляная кислота, х. ч., 10%-ный и 20%-ный растворы.

Хлорид кальция, плавленый.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Гидросульфид калия, концентрированный раствор. Насыщают сероводородом 30%-ный раствор едкого кали. Ход насыщения контролируют по весу колбы с раствором едкого кали.

Аппаратура

Для получения сероводорода используют прибор (см. рис. 1, в, стр. 12), соединенный с системой очистки газа. Последняя включает две промывные склянки с 20 и 10%-ным растворами соляной кислоты соответственно, две промывные склянки с водой и две промывные склянки с раствором гидросульфида калия. Для высушивания газа к системе присоединяют последовательно две колонки: одну с хлоридом кальция и другую с пятиокисью фосфора.

Все части установки должны быть соединены посредством шлифов. В качестве смазки для шлифов и кранов рекомендуется применять вазелин.

Получение. В нижний резервуар прибора вносят необходимое количество сульфида натрия или сульфида железа, а в верхнюю наливают 20%-ный раствор соляной кислоты. Соединяют прибор с системой очистки и высушивания газа и медленно приливают кислоту к сульфиду. Первые порции газа выпускают в тягу; после достаточной продувки аппаратуры для вытеснения из нее воздуха газ собирают и сохраняют, как описано ниже.

Газ содержит еще небольшие примеси кислорода и азота. Если необходимо, сероводород конденсируют и очищают методом фракционной дистилляции в вакууме, как описано на стр. 154.

Испытание чистоты

Наиболее просто степень чистоты газа можно установить методом измерения давления насыщенного пара жидкой фазы в пределах от -60 до -85°C .

Хранение

Сероводород сохраняют в сконденсированном состоянии или в газометрах над насыщенным раствором хлорида натрия; в последнем случае газ содержит влагу.

В литературе имеются указания, что чистый сухой сероводород можно сохранять также над сухой ртутью.

Получение сульфида дейтерия D_2S описано в литературе⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
2. A. Klemenc, O. Bankowsky, Z. anorg. allg. Chem., 208, 438 (1932).
3. Неорганические синтезы, Сборник I, Издательство, 1951.

4. E. Grüner, J. prakt. Chem., **122**, 1 (1929).
5. L. Moser, Z. anorg. allg. Chem., **110**, 130 (1920).
6. H. Biltz, Z. anal. Chem., **45**, 99 (1905).
7. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
8. G. Baume, F. Perrot, J. chim. phys., **6**, 610 (1908).
9. A. Cruis, K. Clusius, Z. physik. Chem., **38B**, 156 (1938).

ДВУОКИСЬ СЕРЫ

Двуокись серы SO_2 — бесцветный, негорючий газ с резким раздражающим запахом. Молекулярный вес 64,06. Молярный объем 21,89 л. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,9263 г. Темп. кип. $-10,0^\circ\text{C}$; темп. пл. $-75,5^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,2635.

Растворимость двуокиси серы в воде в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20
Растворимость*	79,789	67,485	56,647	47,276	39,374
Температура, $^\circ\text{C}$	25	30	35	40	
Растворимость*	32,786	27,161	22,489	18,766	

* Объем двуокиси серы при 0°C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

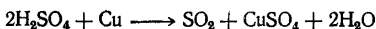
Давление паров жидкой двуокиси серы в зависимости от температуры:

Температура, °C	—47	—45	—40	—35	—30		
Давление, мм рт. ст.	105,4	119,6	162,3	217,1	285,8		
Температура, °C	—25	—20	—15	—12	—11	—10	—9
Давление, мм рт. ст.	371,3	476,7	605,3	694,6	726,6	759,8	794,1

Двуокись серы ядовита! Предельно допустимая концентрация двуокиси серы в воздухе составляет 0,02 мг/л.

Восстановление серной кислоты медью^{1, 3-5}

При нагревании концентрированной серной кислоты в присутствии меди выделяется двуокись серы:



Получаемый газ содержит примесь серного ангидрида, влаги и воздуха, от которых его необходимо очистить.

Реактивы

Медные стружки, обезжиренные и промытые.

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$).

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

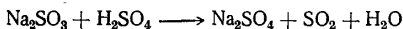
Аппаратура

Получение газа проводят в толстостенной реакционной колбе емкостью около 500 мл. Колбу закрывают шлифованной пробкой, в которую впаивают капельная воронка (конец воронки доходит почти до дна колбы) и трубка, отводящая газ. Для очистки газа от примеси SO_3 и высушивания к отводящей трубке присоединяют последовательно промывную склянку с концентрированной серной кислотой и колонку с пятиокисью фосфора. После очистки газ поступает в приемник-конденсатор, где он сжижается.

Получение. В реакционную колбу прибора помещают очищенные медные стружки и концентрированную серную кислоту, взятые в равных весовых частях. Нагревают колбу на песчаной бане. Выделяющаяся двуокись серы после очистки конденсируется в приемнике при охлаждении смесью твердой углекислоты и ацетона до температуры около -70°C . Скорость выделения газа регулируют силой нагрева и скоростью прибавления серной кислоты. Несконденсированные газы над сжиженной двуокисью серы откачивают. Если желательно получить газ особой чистоты, сжиженный продукт подвергают фракционированной перегонке. Наиболее чистой является средняя фракция.

Разложение сульфитов металлов кислотами^{1, 3}

Сульфит натрия в растворе разлагают концентрированной серной кислотой:



Выделяющийся газ, содержащий примесь воздуха, водяных паров и серного ангидрида, очищают, высушивают и конденсируют. При необходимости проводят дополнительную очистку методом фракционированной дистилляции.

Реактивы

Сульфит натрия, безводный, ч. д. а.

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$).

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Аппаратура

Для получения двуокиси серы из сульфита натрия пользуются прибором, описанным выше.

Получение. Приготавливают раствор сульфита натрия в предварительно прокипяченной воде из расчета 70 г сульфита нат-

рия в 120 г воды и наливают приготовленный раствор в реакционную колбу прибора. В капельную воронку вводят концентрированную серную кислоту и постепенно прибавляют кислоту к раствору в колбе. Двуокись серы выделяется равномерным потоком и после промывания раствором серной кислоты (для поглощения SO_3 и частичного высушивания) и высушивания пятиокисью фосфора конденсируется в приемнике при охлаждении смесью твердой углекислоты и ацетона.

Полученный газ пригоден для большинства обычных работ, проводимых в лаборатории. Для исследований, где требуется газ высокой степени чистоты, необходимо провести фракционную дистилляцию (см. стр. 154).

Очистка технической сжиженной двуокиси серы^{1, 2}

Жидкий сернистый ангидрид в баллонах, в зависимости от содержания влаги, выпускается двух сортов.

Ангидрид сернистый жидкий технический (ГОСТ 2918—45), содержит следующие примеси: нелетучий остаток — не более 0,1%; мышьяк — не более $2 \cdot 10^{-5}\%$. Содержание влаги не регламентируется.

Ангидрид сернистый жидкий безводный (ТУ МХП 2283—50), получаемый обезвоживанием жидкого технического сернистого ангидрида, представляет собой продукт, в котором содержание влаги не должно превышать 0,0035%.

Как видно из приведенных показателей, применение сжиженного технического сернистого ангидрида в качестве исходного материала для получения газообразной двуокиси серы при соответствующей очистке может обеспечить получение чистого газа. Для этой цели рекомендуется использовать баллон, из которого уже отбирали газ; чем больше газа отобрано предварительно из баллона, тем меньше трудно конденсируемых примесей содержит испаряемый газ. Газообразную двуокись серы промывают концентрированной серной кислотой, высушивают над пятиокисью фосфора и конденсируют.

Полученный газ можно применять непосредственно, без дальнейшей очистки. В случае необходимости дополнительную очистку проводят с помощью однократной перегонки и сжижения или фракционной перегонки.

Испытание чистоты

Чистоту газа устанавливают по давлению его паров в сжиженном состоянии (см. стр. 82). Эффективность фракционной дистилляции проверяют сравнением давления паров отдельных

фракций (начальных и конечных); разница в давлении должна составлять не более 0,2—0,3 мм рт. ст.

Хранение

Сухую двуокись серы можно сохранять в стеклянных сосудах над ртутью, а также в сжиженном состоянии в приемниках, охлаждаемых до температуры ниже температуры кипения двуокиси серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
2. L. Moser, Z. anorg. allg. Chem., 110, 125 (1920).
3. E. Cardoso, J. chim. phys., 23, 838 (1926).
4. A. Leduc, Ann. chim. phys., [7], 15, 39 (1898).
5. G. Baumé, J. chim. phys., 6, 43 (1908).

ШЕСТИФТОРИСТАЯ СЕРА

Шестифтористая сера SF_6 — бесцветный газ, не имеющий запаха. Молекулярный вес 146,05. Молярный объем 22,32 л. Темп. возгонки $-63,8^\circ\text{C}$; темп. пл. $-50,8 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 5,06. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 6,5425 г. Плотность сжиженного газа при температуре кипения $1,94 \text{ г/см}^3$.

Шестифтористая сера исключительно устойчивый и инертный газ, не разлагающийся при нагревании вплоть до 800°C . Тихий электрический разряд не вызывает разложения, в коронном разряде происходит медленное разложение. Шестифтористая сера трудно растворима в воде. При $0,1^\circ\text{C}$ в 1 объеме воды растворяется 0,0147; при $14,9^\circ\text{C}$ — 0,0076; при $24,85^\circ\text{C}$ — 0,0055 объема SF_6 . При растворении в воде SF_6 не подвергается гидролизу, шестифтористая сера не взаимодействует с растворами щелочей или их расплавами, а также со многими металлами (медь, серебро и др.) даже при высокой температуре.

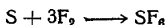
Давление паров твердой шестифтористой серы в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	—72,0	—70,0	—68,0	—66,0	—64,0
Давление, мм рт. ст.	445	506	578	660	749
Температура, $^\circ\text{C}$	—62,0	—60,0	—58,0	—56,0	
Давление, мм рт. ст.	849	966	1099	1247	

Шестифтористая сера — безвредный газ.

Синтез из элементов¹⁻¹³

При сгорании серы в атмосфере фтора основным продуктом реакции является шестифтористая сера:



Реакция начинается при комнатной температуре и протекает с выделением значительного количества тепла.

Газ содержит примеси двуокиси углерода, фтористого кремния, сернистого газа и фтора.

Реактивы

Сера, чистая или очищенная перекристаллизацией из сероуглерода.

Фтор, газообразный (получение, см. стр. 114).

Едкое кали или едкий натр, плавленные и 5%-ные растворы.

Хлорид кальция, плавленный.

Фторид натрия, ч. д. а., плавленный.

Аппаратура

Фтор, полученный методом электролиза, поступает из установки в две соединенные последовательно U-образные медные трубки, наполненные кусочками свежерасплавленного фторида натрия (для улавливания примеси фтористого водорода). Затем фтор направляется в медную реакционную трубку диаметром 2,5 см, длиной 50 см, наполненную маленькими кусочками серы. Образующийся газ поступает в колодку с плавленной едкой щелочью для очистки от низших фторидов серы и двуокиси серы, после чего конденсируется в приемнике при низкой температуре.

Реакционная трубка может быть также изготовлена из стекла, но в этом случае она сравнительно быстро разрушается при действии фтора и получаемый газ загрязняется примесью SiF_4 .

Получение. Через реакционную трубку с серой пропускают равномерный поток очищенного фтора со скоростью 1—1,5 л/ч. Сера немедленно загорается в токе фтора, что можно определить по разогреванию медной трубки в зоне горения. Реакция протекает спокойно, без нагревания извне. Выделяющийся газ конденсируют в приемнике, помещенном в сосуд Дьюара с жидким воздухом.

Для очистки от примесей сконденсированную шестифтористую серу испаряют в газометр, наполненный 5%-ным раствором едкого кали или едкого натра, и оставляют в нем газ в течение 1—2 дней; при этом поглощается значительная часть SiF_4 , SO_2 , CO_2 , F_2 и других примесей. Можно также проводить очистку газа в динамических условиях, медленно пропуская его через две эффективные промывные склянки (спиральные или с пористыми пластинками), содержащие концентрированный раствор едкой щелочи.

Очищенный таким образом газ пропускают через колонку с плавленым хлоридом кальция, затем через колонку с плавленной щелочью или пятиокисью фосфора (для высушивания) и снова конденсируют до твердого состояния при температуре жидкого воздуха.

Несконденсированные газы удаляют откачиванием и твердый продукт несколько раз возгоняют, повторяя каждый раз откачивание с помощью высоковакуумного насоса.

Испытание чистоты

Газ можно считать чистым, если три последовательно полученные фракции при температуре -78°C (охлаждение смесью твердой углекислоты и ацетона) имеют одинаковое давление паров.

Критерием чистоты газа является также постоянство температуры плавления (затвердевания) и плотность.

Хранение

Шестифтористую серу можно хранить в колбах, в газометрах над водой или в стальных баллонах (в сжатом виде).

Литература — см. стр. 173.

Селеноводород

Селеноводород H_2Se — бесцветный газ с неприятным запахом, слегка напоминающим запах сероводорода, но более сильным. Молекулярный вес 80,98. Молярный объем 21,82 л. Темп. кип. $-41,5^{\circ}\text{C}$, темп. пл. $-65,8^{\circ}\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,9002. Вес 1 л при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,6643 г.

При нагревании и при действии ультрафиолетового света селеноводород быстро разлагается на элементы; при действии рассеянного света не наблюдается заметного разложения. Селеноводород легко разлагается также в присутствии влажного воздуха.

Растворимость селеноводорода в воде в зависимости от температуры:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	14,6	15,0	25,0	25,6	35,0
Растворимость*	2,194	2,154	1,886	1,855	1,640

* Объем селеноводорода при 0°C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Плотность жидкого селеноводорода в зависимости от температуры*:

Температура, °C	—41	—28,7	—21,6	—11,8	—11,4
Плотность, г/см ³	2,003	1,966	1,946	1,908	1,917
Температура, °C	—6,0	—2,7	+4,0	+8,2	
Плотность, г/см ³	1,888	1,878	1,878	1,858	

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров твердого и жидкого селеноводорода в зависимости от температуры:

Температура, °C	—100	—89,5	—85,5	—76,0	—63,0
Давление, мм рт. ст.	8,2	24,5	32,5	94,5	232,3
Температура, °C	—61,0	—60,0	—53,5	—52,5	—44,2
Давление, мм рт. ст.	251,2	275,5	398,2	419,2	630,4

Селеноводород сильно ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена.

Разложение селенидов металлов кислотами¹⁻⁸

При действии разбавленных кислот селениды различных металлов разлагаются с выделением селеноводорода. Лучший выход газа (60—65% от взятого количества селенида) получается при применении селенида алюминия.

Полученный газ представляет собой смесь селеноводорода (50—56%) с водородом. Сжижением и откачиванием несконденсированного газа получают чистый селеноводород.

Получение селеноводорода проводят в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией.

Реактивы

Селен, металлический.

Алюминий, металлический в виде порошка.

Азот, газообразный, из баллона.

Соляная кислота, х. ч., 15%-ный раствор.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Хлорид кальция, плавлейный.

Селенид алюминия. В тигель из шамота помещают смесь из 1 вес. ч. алюминия и 6 вес. ч. селена (приблизительно 1,5-кратный избыток от теоретически рассчитанного), хорошо перемешивают и зажигают смесь с помощью магниевой ленты. Тигель быстро накрывают крышкой и придерживают ее щипцами. После сплавления получают селенид алюминия в виде серой металлической массы, которую сохраняют в эксикаторе. Содержание Al_2Se_3 в полученном сплаве составляет приблизительно 99%.

Аппаратура

Прибор (рис. 65) представляет собой широкогорлую коническую колбу 1. Отводящая трубка колбы помещена в муфту 2, служащую холодильником; длина холодильника 15 см. В горло колбы вставляется на шлифе насадка 3, в центре которой помещается полая трубка 4, служащая для подачи азота

в реакционную колбу. Герметическое соединение трубки 4 с насадкой достигается с помощью толстостенной резиновой трубки, которую для большей подвижности смазывают каплей глицерина. В боковой цилиндрический штуцер 6 насадки, снабженный тубусом 7 и краем, помещают селенид, штуцер 6 также продувают азотом для предотвращения контакта селенида с воздухом.

Для высушивания газа и его конденсации к выходной трубке холодильника присоединяют последовательно две колонки с хлоридом кальция и пятиокисью фосфора соответственно и конденсатор (на рисунке не показаны).

Соединения с колонками и конденсатором выполняют с помощью шлифов или спаивают. Так как резина способствует разложению селеноводорода, применять для соединений резиновые трубки не рекомендуется.

В качестве смазки для шлифов используют пятиокись фосфора.

Получение. В колбу вносят 15%-ный раствор соляной кислоты и пропускают через трубку 4 и боковой штуцер 6 ток сухого азота (высушивание над хлоридом кальция и пятиокисью фосфора). Через тубус 7 в боковой штуцер 6 насадки быстро вносят с помощью воронки с широким концом измельченный селенид алюминия и закрывают тубус пробкой. Постукивая по стенке штуцера 6 или слегка наклоняя весь прибор, селенид переводят в насадку 3. При легком движении трубки 4 по вертикали вниз селенид небольшими порциями поступает в колбу 1. Одновременно включают водяной холодильник 2. В конце разложения слегка нагревают раствор в колбе 1 в течение непродолжительного времени.

Выделяющийся газ после высушивания в колонках с хлоридом кальция и пятиокисью фосфора конденсируют в приемнике-конденсаторе при охлаждении жидким воздухом или смесью твердой углекислоты и ацетона. Несконденсированные газы (азот и водород) откачивают с помощью вакуум-насоса. Для защиты от действия атмосферной влаги к выходной трубке конденсатора присоединяют трубку с пятиокисью фосфора.

Выход газообразного селеноводорода составляет 60—65% от примененного количества селенида алюминия. Газ, полученный после однократного сжижения и испарения, представляет собой практически чистый селеноводород, вследствие чего дальнейшая очистка его методом фракционированной дистилляции является излишней¹.

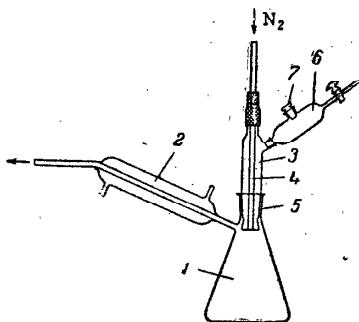


Рис. 65. Схема прибора для получения селеноводорода:

1—колба; 2—холодильник; 3—насадка;
4—трубка; 5—горло колбы; 6—боковой штуцер; 7—тубус.

Другие методы получения селеноводорода

Метод электролиза раствора серной кислоты с селеновым катодом (по аналогии с подобным методом получения теллуридов водорода, см. стр. 169) не дает возможности получить селеноводород.

Метод получения селеноводорода из элементов похож на способ получения сероводорода из элементов. Он основан на непосредственном соединении паров селена и водорода при 350 °C в присутствии пемзы в качестве катализатора. В этом случае также получается смесь селеноводорода и водорода, но с более низким выходом селеноводорода, чем по описанному выше способу разложения селенидов металлов.

Испытание чистоты

Для проверки чистоты селеноводорода можно использовать измерение одной из констант газа: плотности или температуры кипения (рассчитанной по кривой давления паров жидкой фазы).

Хранение

Селеноводород удобнее всего сохранять в сконденсированном состоянии при охлаждении смесью твердой углекислоты и ацетона. Следует учитывать, что как жидкий, так и твердый селеноводород разлагаются при действии света, поэтому необходимо соответствующим образом защищать сосуды с газом. Часто применяемые запирающие жидкости — вода и ртуть не пригодны при хранении селеноводорода; точно так же и концентрированная серная кислота вызывает разложение селеноводорода.

Получение селенида дейтерия D_2Se описано в литературе^{9, 10}.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Moser, E. Doctor, Z. anorg. allg. Chem., 118, 284 (1921).
2. P. Robinson, W. Scott, J. Chem. Soc., 1932, 972.
3. W. Hempel, M. Weber, Z. anorg. allg. Chem., 77, 48 (1912).
4. R. De Forcrand, H. Fonzés-Diason, Ann. chim. phys. [7], 26, 247 (1902).
5. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
6. L. Moser, K. Ertl, Z. anorg. allg. Chem., 118, 269 (1921).
7. Неорганические синтезы, Сборник I, Издательский, 1951, стр. 117.
8. Неорганические синтезы, Сборник II, Издательский, 1951, стр. 179.
9. A. Cruis, K. Clusius, Z. physik. Chem., 38B, 156 (1938).
10. A. Cruis, Z. physik. Chem., 48B, 321 (1940).

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ СЕЛЕН

Шестифтористый селен SeF_6 — бесцветный газ с сильным запахом. Молекулярный вес 192,95. Молярный объем 22,18 л. Темп. возгонки $-46,6^\circ\text{C}$; темп. пл. $-34,6^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 6,7285. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 8,6999 г. Плотность сжиженного газа при температуре кипения 2,34 г/см³.

Давление паров твердого шестифтористого селена:

Температура, $^\circ\text{C}$ —48,7 —53,8 —59,4 —64,8 —69,3 —77,9 —84,4 —87,5

Давление,

мм рт. ст. . 651,2 469,3 318,4 213,1 147,9 72,1 43,3 30,4

Шестифтористый селен довольно устойчив и не подвергается гидролизу в присутствии воды и щелочей.

Шестифтористый селен сильно ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена.

Синтез из элементов¹⁻⁹

Шестифтористый селен получают и очищают по такому же методу, как и шестифтористую серу.

Очистка газа считается полной, если три последовательные фракции при -78°C имеют одинаковое давление паров.

Реактивы

Селен, чистый.

Остальные реактивы те же, что описаны при получении шестифтористой серы (см. стр. 160), за исключением серы.

Аппаратура см. стр. 160.

Получение — см. стр. 160.

Хранение

Шестифтористый селен можно сохранять в стеклянных колбах или в газометрах над водой.

Литература — см. стр. 173.

ТЕЛЛУРОВОДОРОД

Теллуриводород H_2Te — бесцветный, легко разлагающийся газ с очень неприятным запахом, слабо напоминающим запах мышьяковистого водорода. При зажигании на воздухе горит синим пламенем. Молекулярный вес 129,62. Темп. кип.* между

* Вследствие значительного разложения теллуриводорода при температурах, близких к температуре кипения, последняя определяется недостаточно отчетливо.

—2 и —3 °С; темп. пл. —51 °С. Плотность по воздуху при 0 °С и 760 мм рт. ст. 4,49. Плотность сжиженного газа при —20 °С составляет 2,57 г/см³.

Теллуридоводород хорошо растворим в воде, однако водный раствор его очень неустойчив и даже в отсутствие воздуха теллуридоводород быстро разлагается на элементы. При соприкосновении с воздухом водный раствор теллуридоводорода немедленно разлагается с выделением теллура. Разложение газообразного теллуридоводорода каталитически ускоряется на грубых поверхностях, а также в присутствии осажденного металлического теллура (зеркала).

На свету теллуридоводород подвергается фотохимическому разложению.

Давление паров твердого и жидкого теллуридоводорода в зависимости от температуры:

Температура, °С	—96,4	—82,4	—75,4	—67,8	—59,1
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °С	—53,7	—45,7	—32,4	—17,2	—2,0
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Теллуридоводород ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена.

Разложение теллуридов металлов соляной кислотой¹⁻⁵

Теллурид алюминия разлагают соляной кислотой в токе чистого сухого водорода или азота. Процесс получения сходен с процессом получения селеноводорода. Выход теллуридоводорода при строгом соблюдении условий, исключающих его разложение (отсутствие влаги, кислорода и нагревания), составляет около 80%.

Вследствие ядовитости теллуридоводорода получение его проводят в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией.

Реактивы

Алюминий, в виде порошка.

Соляная кислота, х. ч., 15%-ный раствор.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. з., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Азот или водород, газообразный из баллонов.

Теллур металлический, чистый.

Продажный технический теллур можно очищать двумя методами. Работу проводят под тягой!

По первому методу очистку проводят следующим образом*.

* Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1955.

Растворяют 50 г теллура в 250—300 мл азотной кислоты ($d_{40}^{20} = 1,34$). К полученному раствору добавляют 20 г CrO_3 для окисления H_2TeO_3 в H_2TeO_4 и упаривают раствор до появления пленки. Раствор охлаждают, выделившиеся кристаллы отфильтровывают и промывают два раза небольшими количествами азотной кислоты, после чего их растворяют в тройном по весу количестве горячей воды и добавляют к раствору двойной объем концентрированной химически чистой азотной кислоты ($d_{40}^{20} = 1,4$). При этом выделяются кристаллы теллуридовородной кислоты H_2TeO_4 ; их отделяют, растворяют в воде и снова повторяют обработку концентрированной азотной кислотой для выделения кристаллов H_2TeO_4 . Последние перекристаллизовывают два раза из воды, растворяют в 850 мл воды, подкисляют химически чистой соляной кислотой и насыщают газообразной двуокисью серы в течение 1,5—2 ч. Раствор с выпавшим осадком теллура оставляют стоять в течение 1 ч при 60—70°C, затем охлаждают и отфильтровывают осадок на небольшой воронке Бюхнера (под вакуумом). Осадок промывают два раза соляной кислотой, затем водой до полного удаления соляной кислоты (отрицательная реакция промывных вод на хлорид-ион), отсасывают на воронке Бюхнера и сушат 2 ч при 100°C. Выход чистого теллура составляет около 90% от взятого количества.

По второму методу³ теллур сначала переводят в двуокись теллура. Для этого 90 г теллура растворяют в 200 мл концентрированной азотной кислоты ($d_{40}^{20} = 1,4$) при нагревании до 60—80°C. Горячий раствор фильтруют через пористый стеклянный фильтр и выпаривают фильтрат досуха. Остаток, представляющий собой основной нитрат теллура, прокалывают в фарфоровом тигле в тигельной печи, доводя массу до плавления. Полученную двуокись теллура растирают в порошок и растворяют в концентрированной соляной кислоте. Через раствор пропускают поток двуокиси серы. В этих условиях сопутствующий теллуру селен выделяется в виде красного осадка, в то время как теллур остается в растворе. Отфильтровывают осадок селена, фильтрат разбавляют таким количеством горячей воды (для гидролиза теллуристой кислоты), чтобы образовалась белая муть, и затем пропускают двуокись серы до выпадения теллура в виде черного аморфного осадка. Последний отфильтровывают, промывают водой до удаления соляной кислоты и высушивают, как описано выше, при нагревании до 100°C.

Для получения совершенно чистого теллура полученный тем или иным способом теллур рекомендуется подвергнуть дистилляции в вакууме. Для этого используют трубку из тугоплавкого стекла длиной 30 см, запаянную с одного конца. Трубка имеет в средней части два сужения на расстоянии 15 см друг от друга. В трубку помещают теллур, эвакуируют с помощью масляного или водоструйного насоса до остаточного давления 8 мм рт. ст. и нагревают с помощью горелки, постепенно увеличивая нагревание, до тех пор пока теллур не расплавится; при этом все время продолжают откачивание. Теллур возгоняется в средней части трубки, а более летучие примеси собираются в ее передней суженной части. После нагревания в течение 1 ч весь теллур возгоняется и остается только тонкий слой трудно улетучиваемых примесей. Чистый теллур имеет серебряный блеск.

Теллурид алюминия. При получении теллурида алюминия сплавлением исходных металлов в тигле по способу, описанному выше при получении селенида алюминия (см. стр. 162), наблюдаются значительные потери теллура, плохой выход теллурида и низкое содержание теллурида в полученном сплаве. Кроме того, в большой массе реакция протекает бурно, иногда со взрывом. Поэтому здесь применяется другой способ, по которому пары теллура постепенно приводятся в соприкосновение с алюминием.

Для этой цели используют трубку (диаметр 1,2 см, длина 30 см) из тугоплавкого стекла, запаянную с одного конца. Трубка имеет сужение на расстоянии 10 см от запаянного конца. Открытый конец трубки сужен таким

образом, чтобы его можно было с помощью вакуумной трубки соединить с вакуумным насосом (водоструйным или масляным). В трубку (в ее короткую часть) вводят сначала теллур, затем (в длинную часть) фарфоровую лодочку с порошком алюминия, которую помещают около сужения.

Соотношение теллура и алюминия берут таким, чтобы теллура было немного больше, чем соответствует стехиометрическому расчету по формуле Al_2Te_3 ; избыток теллура должен составлять около 30%. Эвакуируют трубку до остаточного давления около 8 мм рт. ст. и нагревают горелкой сначала ту часть трубки, где помещается алюминий, до красного каления ($\sim 700^\circ C$), а затем теллур — до начала его плавления. В течение процесса слабо эвакуируют установку, причем пары теллура постепенно приходят в соприкосновение с алюминием. Нагревание продолжают до тех пор, пока весь теллур не перегонится. После этого трубку запаивают и, устанавливая соответствующим образом пламя, возгоняют несколько раз не вошедший в реакцию теллур из одного конца трубки в другой, пока количество перегнанного теллура не будет изменяться. Полученный теллурид алюминия, представляющий собой довольно твердую, черно-коричневую, блестящую аморфную массу, удаляют из фарфоровой лодочки и сохраняют в эксикаторе. Не вступивший в реакцию теллур может быть использован для следующих операций.

Аппаратура

Разложение теллурида алюминия и очистку полученного теллуrowодорода проводят на установке (см. рис. 65, стр. 163), описанной при получении селеноводорода.

Вследствие большой чувствительности теллуrowодорода к действию воздуха и влаги необходимо тщательное высушивание всех деталей аппаратуры и полное удаление кислорода. Для смазки кранов и шлифов в установке используют пятиокись фосфора.

Выходящий из установки газ (водород и, возможно, небольшие количества теллуrowодорода) пропускают через промывную склянку, содержащую азотную кислоту или концентрированный раствор едкого кали (для улавливания теллуrowодорода).

Получение. Теллурид алюминия хорошо измельчают и вносят постепенно, небольшими порциями в реакционную колбу прибора (см. рис. 65, стр. 163), содержащую 15%-ный раствор соляной кислоты. Предварительно установку продувают током высушенного азота или водорода. Необходимо следить за тем, чтобы во время реакции не происходило сильного разогрева реакционной колбы, так как повышение температуры приводит к снижению выхода теллуrowодорода вследствие его разложения; во избежание этого колбу рекомендуется охлаждать, поместив ее в баню с водой.

Выделяющийся теллуrowодород (в смеси с водородом) проходит через систему очистки, включающую промывную склянку с прокипяченной, не содержащей кислорода водой (для поглощения паров соляной кислоты), а затем через колонки с плавным хлоридом кальция и пятиокисью фосфора (для высушивания) и далее поступает в приемник-конденсатор, погруженный в сосуд Дьюара с жидким воздухом или со смесью твердой углекислоты и ацетона. К выходной трубке приемни-

ка присоединена U-образная трубка с пятиокисью фосфора для защиты сконденсированного теллуrowодорода от действия влаги воздуха; к ней в свою очередь присоединена промывная склянка с концентрированным раствором азотной кислоты или едкого кали для улавливания теллуrowодорода из выходящего газа.

Для удаления несконденсированного газа (в основном водорода и азота) несколько раз попеременно сжижают сконденсированный теллуrowодород и снова дают ему затвердевать, опуская приемник в сосуд Дьюара с жидким воздухом или со смесью твердой углекислоты и ацетона.

Электрoлитический метод^{2, 4, 6}

При электролизе разбавленной серной или ортофосфорной кислоты с теллуrowым катодом и платиновым анодом образуется теллуrowодород.

Выход по току колеблется в пределах от 40 до 80%. Необходимую плотность тока устанавливают в зависимости от условий в электролизере; средняя величина силы тока равна 4 а.

Газ содержит примеси водорода, кислорода и паров воды.

Реактивы

Серная или фосфорная кислота: 50%-ный раствор, прокипяченный для удаления воздуха.

Хлорид кальция, плавлений.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Теллур, чистый (см. стр. 166).

Теллуrowые катоды цилиндрической формы весом каждый около 50 г, диаметром приблизительно 1,3 см, готовят плавлением хорошо измельченного теллура в трубках из тугоплавкого стекла, запаянных с одного конца. В расплавленный теллур погружают платиновый стержень или толстую платиновую проволоку и удерживают ее на месте до тех пор, пока металл не затвердеет; этот стержень служит затем для крепления катода в катодной трубке. После изготовления катода стеклянную трубку осторожно разбивают молотком.

Аппаратура

Электрoлитическая ячейка и общая схема установки для получения и очистки теллуrowодорода показаны на рис. 66.

Катодные трубки 9 и 10 диаметром около 2 см соединены между собой в верхней части и имеют общую выходную трубку 8, откуда теллуrowодород проходит в U-образную трубку 14, содержащую хлорид кальция. В нижней части катодные трубки соединены между собой трубкой 13 длиной 2,5 см, которая в свою очередь соединяется посредством короткой трубки 12 с анодной трубкой 7. Катоды помещают в катодных трубках в вертикальном положении и укрепляют с помощью платиновой проволоки.

Катоды устанавливают на такой высоте, чтобы их нижние концы находились выше отверстия в анодной трубке, при этом расстояние между анодом и катодом должно быть по возможности малым, так как сопротивление электролита и, следовательно, тепловой эффект тока снижается при уменьше-

нии расстояния между электродами. Пробки, поддерживающие катоды, должны почти доходить до нижнего конца трубки 13. К катодной трубке 9 припаяна трубка 2, в которую вставляют термометр 4; шарик термометра должен находиться вблизи электрода.

Анод 11 представляет собой маленький сверток платиновой жести; его подвешивают с помощью платиновой проволоки в трубке 7 на такой высоте, чтобы его нижний конец был немного выше отверстия боковой трубки.

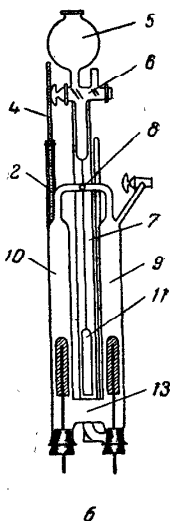
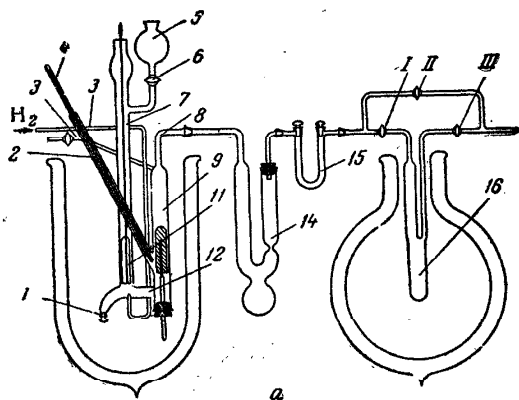


Рис. 66. Установка для получения теллуридоводорода методом электролиза:

а—общий вид установки; б—электролитическая ячейка; 1—трубка для удаления электролита; 2—трубка для термометра; 3—трубка для входа водорода; 4—термометр; 5—воронка; 6—трехходовой кран; 7—анодная трубка; 8—трубка для выхода теллуридоводорода; 9, 10—катодные трубки; 11—анод; 12, 13—соединительные трубки; 14—трубка с хлоридом кальция; 15—трубка с пятиокисью фосфора; 16—конденсатор; I, II, III—краны.

Трубка 1, закрываемая стеклянной пробкой, служит для удаления электролита. Боковая трубка, припаянная к верхней части анодной трубки 7, снабжена трехходовым краном 6 и воронкой 5. Поворачивая кран в соответствующее положение, можно ввести электролит в прибор из воронки; повернув затем кран на 180° , можно пропустить через него в прибор водород, чтобы вытеснить из прибора воздух.

Получение. Собирают прибор, как показано на рис. 66, но анод еще не погружают в электролит. Через боковую трубку крана 6 впускают в установку водород до полного вытеснения из нее воздуха; во время продувания установки водородом верхнюю часть анодной трубки 7 закрывают корковой пробкой, краны I и III закрывают, а кран II открывают. После удаления воздуха кран 6 поворачивают и впускают из воронки в установку 50%-ный раствор ортофосфорной кислоты до тех пор, пока жидкость не достигнет уровня на 1 см выше верхней части

теллуrowых катодов. Затем вынимают пробку из верхнего конца анодной трубки, ставят на место платиновый анод и соединяют анод и оба катода с источником тока.

Электролитическую ячейку погружают в баню со льдом или в широкий сосуд Дьюара, наполненный смесью твердой углекислоты и ацетона; периодически добавляя в сосуд Дьюара небольшие количества твердой углекислоты, поддерживают температуру ячейки около 0°C . После того как температура ячейки снизится до 0°C , подают на ячейку постоянный ток напряжением 110 в; сила тока около 4 а. В течение электролиза через анодную жидкость пропускают поток водорода, для того чтобы исключить растворение выделяющегося кислорода в электролите.

Выделяющийся газ (смесь H_2Te и H_2) из катодных трубок 9 и 10 поступает в U-образную трубку 14, левое колено которой заполнено стеклянной ватой для улавливания брызг фосфорной кислоты, а правое — плавленным хлоридом кальция для высушивания газа. После высушивания в U-образной трубке 15, содержащей пятиокись фосфора, газ конденсируется в приемнике-конденсаторе 16 при охлаждении последнего жидким воздухом.

По окончании электролиза через трубку 3 в прибор впускают водород, вытесняя таким образом теллуrowодород в конденсатор 16. Затем краны I и III закрывают и отъединяют ячейку и трубку 14. Продолжительность непрерывной работы прибора составляет 3—6 ч, после чего ячейку и трубку 14 очищают, наполняют трубку свежим плавленным хлоридом кальция, снова собирают установку, как описано выше, и проводят следующую операцию получения газа.

Как указывалось ранее, выход теллуrowодорода в отдельных операциях довольно значительно колеблется. Эти колебания, вероятно, связаны в основном с тем, что в электролите растворяется некоторое количество кислорода вследствие диффузии его от анода в катодное пространство.

Теллуrowодород очищают, как описано на стр. 168. В случае необходимости проводят дополнительную очистку методом фракционной дистилляции и отбирают наиболее чистую среднюю фракцию.

Испытание чистоты

Вследствие того, что жидкий теллуrowодород при температуре выше 0°C быстро разлагается, измерение температуры его кипения не может характеризовать чистоту газа. В данном случае необходимо проводить измерение физических констант газа при температурах значительно более низких, чем 0°C . Для определения чистоты теллуrowодорода измеряют температуру

плавления, плотность в жидком состоянии или давление паров жидкой фазы.

Хранение

Теллуридоводород можно сохранять непродолжительное время в сконденсированном (твердом) состоянии при температуре жидкого воздуха. Следует помнить, что *жидкий* теллуридоводород мгновенно разлагается на свету. По данным Мозера³, сухой газообразный теллуридоводород не изменяется при действии света.

Вода и ртуть в качестве запирающих жидкостей при хранении теллуридоводорода не пригодны.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Robinson, W. Scott, J. Chem. Soc., 1932, 972.
2. L. Dennis, R. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 36, № 5, 882 (1914).
3. L. Moser, K. Ertl, Z. anorg. allg. Chem., 118, 269 (1921).
4. W. Hempel, M. Weber, Z. anorg. allg. Chem., 77, 48 (1912).
5. R. De Forcrand, H. Fonzés-Diacon, Ann. chim. phys., [7], 26, 247 (1902).
6. E. Ernyei, Z. anorg. allg. Chem., 25, 313 (1900).

ШЕСТИФТОРИСТЫЙ ТЕЛЛУР

Шестифтористый теллур TeF_6 — бесцветный газ с сильным запахом. Молекулярный вес 241,59. Темп. возгонки $-38,9^\circ\text{C}$; темп. пл. $-37,8^\circ\text{C}$.

При растворении в воде шестифтористый теллур подвергается гидролизу; такое же действие производят растворы щелочей.

Давление паров твердого шестифтористого теллура в зависимости от температур:

Температура, $^\circ\text{C}$	—40,1	—45,6	—50,0	—55,7	—60,3
Давление, мм рт. ст.	695,1	501,6	361,3	246,6	182,5
Температура, $^\circ\text{C}$	—65,3	—68,4	—74,7	—75,4	—78,8
Давление, мм рт. ст.	122,2	94,1	53,4	48,4	29,4

Шестифтористый теллур сильно ядовит!

Синтез из элементов¹⁻¹⁴

Метод получения шестифтористого теллура из элементов во всем сходен с методом получения шестифтористой серы (см. стр. 160). Исключением является лишь то, что предварительная

очистка газа от примесей промыванием раствором щелочи в данном случае невозможна вследствие гидролиза шестифтористого теллура. Поэтому здесь проводят особенно тщательную очистку методом фракционной возгонки.

Реактивы

Теллур, чистый.

Остальные реактивы те же, что описаны при получении шестифтористой серы, за исключением 5%-ного раствора щелочи и серы.

Аппаратура и получение описаны на стр. 160.

Испытание чистоты

Чистоту шестифтористого теллура определяют измерением его физических констант (температура плавления, плотность, давление паров жидкой фазы).

Хранение

Шестифтористый теллур хранят в сухих стеклянных колбах.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Moissan, P. Lebeau, *Compt. rend.*, **130**, 865, 984 (1900).
2. E. Rideaux, *J. Chem. Soc.*, **89**, 316, 323 (1906).
3. W. Schumb, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 421 (1947).
4. W. Schumb, J. Trump, G. Priest, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1348 (1949).
5. W. Klemm, P. Henkel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **207**, 73 (1932); **222**, 65 (1935).
6. M. Don Jost, W. Claussen, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 885 (1933).
7. И. Г. Рысс, *Химия фтора и его неорганических соединений*, Госхимиздат, 1956.
8. Неорганические синтезы, Сборник I, Издательство, 1951.
9. Фтор и его соединения, т. I, Издательство, 1953.
10. Б. М. Гохберг, М. В. Гликина, *ЖТФ*, **12**, 3 (1942).
11. Б. М. Гохберг, Э. Я. Зандберг, *ЖТФ*, **12**, 65 (1942).
12. W. Schumb, E. Gamble, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4302 (1930).
13. A. Eucken, H. Ahrens, *Z. physik. Chem.*, **26B**, 306 (1934).
14. Х. С. Багдасарьян, *ЖФХ*, **10**, № 3, 401 (1937).

АЗОТ

Азот¹⁻³ N_2 — бесцветный газ, не имеющий запаха и вкуса. Молекулярный вес 28,01. Молярный объем 22,40 л. Темп. кип. —195,8°C; темп. пл. —210,0°C. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 0,9672. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,2505 г.

Растворимость азота в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	2	4	6	8	10
Растворимость*	0,0238	0,0226	0,0215	0,0206	0,0197	0,0188
Температура, °C	12	14	16	18	20	25
Растворимость*	0,0181	0,0174	0,0167	0,0162	0,0157	0,0147

* Объем азота (в см³) при 0°C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 мл воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Плотность жидкого азота в зависимости от температуры:

Температура, °C	—209	—200	—190	—180	
Плотность, г/см³	0,8696	0,8283	0,7789	0,7272	
Температура, °C	—170	—160	—150	—149	—148
Плотность, г/см³	0,6705	0,5978	0,4763	0,4554	0,4199

Давление паров твердого и жидкого азота в зависимости от температуры:

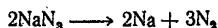
Температура, °C	—226,1	—221,3	—219,1	—216,8	—214,0
Давление, мм рт. ст.	1*	2*	10*	20*	40*
Температура, °C	—212,3	—209,7	—205,6	—200,9	—195,8
Давление, мм рт. ст.	60*	100	200	400	760

* Давление паров над кристаллами.

Азот является химически инертным газом. При обычных температуре и давлении он не вступает в реакции с другими элементами или соединениями.

Термическое разложение азидов⁴⁻⁶

При нагревании азиды щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются с выделением азота:



Получающийся азот обладает исключительной чистотой и не требует дальнейшей очистки.

Азиды, как исходное сырье для получения азота, обладают тем преимуществом, что они кристаллизуются без воды и поэтому легко могут быть очищены перекристаллизацией и высушены в вакууме.

Недостатком азидов является их способность взрываться, и поэтому этот метод можно применять только для получения сравнительно небольших количеств азота (до 30—40 л) и на установках, в которых обеспечена безопасность работы.

Температура разложения азида натрия составляет 275°C ; азид калия 355°C и азидов щелочноземельных металлов $\sim 110^{\circ}\text{C}$ и несколько выше.

Реактивы

Азид натрия, перекристаллизованный.

Азот, жидкий.

Аппаратура

Схема установки для получения азота из азидов представлена на рис. 67. Трубку для разложения I диаметром 2 см и длиной 40 см изготовляют из тонкого пенского стекла. С помощью нормального шлифа 2 (на смазке) она

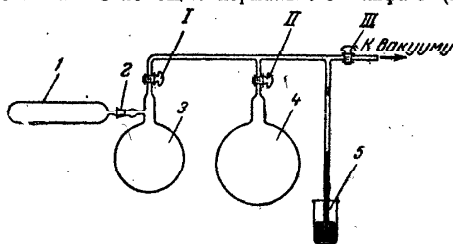


Рис. 67. Схема прибора для получения азота из азидов:

1—трубка для разложения; 2—нормальный шлиф; 3—приемник для улавливания пыли натрия; 4—приемник для чистого азота; 5—манометр; I—III—краны.

присоединена к круглодонной колбе 3 емкостью 2 л, служащей для задерживания пыли натрия. Круглодонная колба 4 — приемник для чистого азота, емкость ее зависит от количества разлагаемого азиды. Могут быть присоединены параллельно еще приемники. Для контроля за давлением в системе пользуются ртутным манометром 5.

Получение. В трубку I вводят перекристаллизованный и высушенный азид натрия и распределяют его в нижней части трубки равномерным слоем, толщиной несколько миллиметров.

Установку откачивают при прогревании для удаления влаги и адсорбированного воздуха, при этом трубку с азидом тоже осторожно нагревают так, чтобы температура была ниже температуры разложения азиды. Одновременно испытывают установку на герметичность.

После того как установка хорошо просушена в высоком вакууме и из нее полностью удален воздух, проводят разложение азиды. Шлиф 2 сверху обертывают влажной полоской материи

(во избежание нагревания смазки). Вначале при открытом кране *I* и закрытом кране *II* равномерно прогревают трубку *I* светящимся пламенем горелки. Затем закрывают кран *I* и нагревают азид в одном месте трубки (возможно ближе к правому концу трубки), пока не начнется разложение азидов, о чем судят по падению уровня ртути в манометре *5* (при открытом кране *I* и закрытом кране *III*).

Так как разложение развивается при низкой температуре, нагревание временно прекращают. Если выделение газа начинает замедляться, снова нагревают ограниченное количество азидов, передвигая горелку влево, создавая опять некоторое давление в колбе *3*.

Когда тонкая пыль натрия, уносимая газом, осядет в колбе *3*, медленно перепускают газ в колбу *4*, открывая кран *II* (кран *III* закрыт). Эти манипуляции повторяют, пока в колбе *4* не будет получено достаточное количество азота.

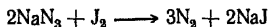
При описанном способе получения азота нет опасности взрыва колбы, так как при внезапном повышении давления трубка для разложения отделяется от колбы *3* в месте соединения (шлиф *2*). Кроме того, в установке не применяют тампоны из стеклянной ваты (для задерживания пыли натрия), которые обычно приводят к закупоркам.

Очистка полученного таким образом азота не нужна. Полученный азот дистиллируют в охлаждаемый конденсатор.

В качестве охлаждающего агента применяют жидкий азот, кипящий под пониженным давлением. Азот хранят в стальном баллоне (см. стр. 55).

Окисление азидов иодом⁷

Для уменьшения опасности работы с легко взрывающимися сухими азидами получают азот из азидов мокрым способом — действием на растворенные в воде азиды раствором иода в растворе иодида калия в присутствии раствора тиосульфата натрия:



Реакцию проводят при комнатной температуре в круглодонной колбе, снабженной отводной трубкой и двумя капельными воронками, сливные трубки которых соединены вместе трехходовым краном для одновременной подачи раствора иода и раствора тиосульфата натрия к водному раствору азидов натрия, находящемуся в колбе.

Для удаления из образующегося азота паров иода и влаги к отводной трубке колбы присоединены последовательно промывная склянка с раствором тиосульфата натрия и змеевиком.

вый конденсатор, охлаждаемый смесью ацетона с сухим льдом. Газ собирают в приемник — круглодонную колбу, соединенную с ртутным манометром и с вакуумом, как указано на рис. 67.

Перед подачей растворов в реакционную колбу эвакуируют установку до остаточного давления, равного давлению паров воды при температуре окружающего воздуха, и проверяют герметичность установки*.

Вначале три раза ополаскивают всю установку азотом, выделяющимся при постепенном приливании растворов в колбу, эвакуируя ее каждый раз снова. Затем наполняют газом приемник до давления несколько ниже атмосферного.

Для окончательной очистки азота (от возможных летучих примесей в исходных растворах) его дистиллируют в конденсатор, охлаждаемый до температуры жидкого азота, кипящего под пониженным давлением, и подвергают повторной фракционированной дистилляции (см. стр. 313).

Очистка технического азота^{6, 8}

Основной примесью в техническом азоте, получаемом разделением воздуха, является кислород, содержание которого достигает 2%. Для очистки азота от кислорода применяют методы предварительной очистки и методы тонкой очистки.

К числу первых относятся метод пропускания азота над накаливаемой до температуры 650 °С металлической медью (восстановленной). Так как образующаяся при этом окись меди обладает при 650 °С заметным давлением диссоциации, количественного удаления кислорода не происходит. Из жидких поглотительных растворов кислорода наиболее эффективным является раствор сульфата ванадия (II) в присутствии амальгамированного цинка (см. стр. 241).

Для удаления следов кислорода из газа эффективен метод очистки активной медью** при температуре 170—200 °С. Способ приготовления активной меди, применяемая аппаратура и требуемые условия очистки описаны на стр. 146.

Такие примеси, как двуокись азота и пары масла, могут быть легко удалены поглощением растворами щелочей и органическими растворителями (бензолом, четыреххлористым углеродом и др.) соответственно.

* На случай обратного переброса жидкости из промывной склянки включают между нею и реакционной колбой такую же пустую склянку, присоединяя подводную и отводную трубки в обратном направлении.

** Периодически восстанавливают образующуюся окись меди водородом при той же температуре.

Для высушивания азота можно применять любые осушители: для удаления больших количеств влаги — безводный хлорид кальция, плавленое едкое кали и для удаления следов влаги — возогнанную пятиокись фосфора (см. стр. 48), перхлорат магния (ангидрон).

Удаление из азота примесей инертных газов более затруднительно. В этом случае прибегают к методу конденсации азота при температуре жидкого азота, кипящего под пониженным давлением, с последующей фракционированной дистилляцией газа в другой конденсатор, охлаждаемый таким же способом.

При дистилляции отбрасывают первую, сравнительно небольшую фракцию* и последнюю — составляющую примерно 25% от исходного количества конденсата. Среднюю фракцию конденсируют, затем повторяют фракционированную дистилляцию из второго конденсатора в первый, снова конденсируя в нем среднюю фракцию.

Как уже указывалось, необходимую температуру для охлаждения устанавливают понижением температуры кипения жидкого азота. Для этого применяют дьюаровские сосуды с узким горлом и вставляют в них конденсаторы на резиновых пробках. В пробке имеется еще третье отверстие для трубки, соединяющей дьюаровский сосуд с вакуумным насосом для откачки. Температуру в сосудах измеряют термобатарейми.

Для контроля за операциями дистилляции и конденсации конденсаторы снабжают ртутными манометрами длиной ~800 мм. Перед конденсацией азота необходимо либо эвакуировать конденсаторы, либо промыть их несколько раз чистым азотом.

Наиболее эффективным и быстрым методом очистки азота от трудно отделяемых примесей аргона и кислорода является метод⁹ адсорбционной хроматографии на активированных молекулярных ситах типа 5А.

Разделение проводят при температуре 25 °С на колонке длиной ~1,8 м и внутренним диаметром ~0,6 см, заполненной молекулярными ситами** зернением 0,2—0,5 мм. В качестве газ-носителя применяют гелий***. Скорость пропускания газ-носителя составляет 100 мл/мин. Время разделения составляет 3—4 мин. При этом достигается очень четкое разделение азота и суммы аргона с кислородом.

* Первая фракция должна быть незначительной по той причине, что в жидком азоте мало вероятно присутствие примесей более летучих, чем азот.

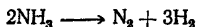
** Активирование молекулярных сит проводят высушиванием при 300 °С в течение 1 ч.

*** В качестве газ-носителя может быть применен также водород.

Для очистки больших количеств азота возможно применение автоматических хроматографов для препаративных работ, описанных в общей части (см. стр. 71). Конденсацию азота, для отделения его от газа-носителя, можно проводить при охлаждении приемника жидким азотом, кипящим под пониженным давлением.

Термическое разложение аммиака¹⁰

Для получения очень чистого азота можно использовать метод термического разложения 100%-ного аммиака при температуре 650—700 °C в присутствии катализатора:



Этот метод обычно применяют для получения чистой азото-водородной смеси. Удаление из смеси водорода и непрореагировавшего аммиака не представляет затруднений.

Разложение аммиака проводят пропусканием его через трубку диаметром 25—30 мм и длиной ~ 1 м из малоуглеродистой стали, заполненную катализатором*. Трубка помещена в трубчатую электропечь. Температура внутри трубки должна быть 650—700 °C. Скорость пропускания аммиака составляет 20—30 л/ч. Прореагировавшую газовую смесь пропускают через последовательно соединенные поглотительные колонки с насадкой из отрезков стеклянных трубок. Первые две колонки с 25%-ным раствором H_2SO_4 служат для улавливания аммиака, третья колонка с насыщенным раствором щелочного раствора ацетата свинца — для улавливания сернистых соединений, четвертая и пятая колонки с концентрированной серной кислотой — для удаления влаги.

Водород удаляют методом конденсации азота при температуре жидкого азота, кипящего при пониженном давлении, с откачкой неконденсирующегося в этих условиях водорода, или хроматографическими методами, описанными в первой части этой книги и на стр. 97, 100.

Испытание чистоты

Для обнаружения следов кислорода в азоте, кроме колориметрического метода¹¹ с солями меди (I), применяют очень чувствительный метод^{12, 13}, основанный на исчезновении в вакууме люминесценции красителей при действии следов кислорода.

* Состав катализатора: 28—29% FeO ; 65—66% Fe_2O_3 ; 2—4% Al_2O_3 ; 1—2% K_2O ; 0,3—0,4% SiO_2 .

Очень эффективным является метод адсорбционной хроматографии на молекулярных ситах (см. «Водород». Испытание чистоты).

Получение изотопа азота (N^{15}) описано в литературе¹⁴⁻²⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1955.
2. A. Seidell, Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, v. I, Princeton (N. J.), Toronto, London, New York, 1958.
3. Д. Р. Стэлл, Таблицы давлений паров индивидуальных веществ, Издательство, 1949.
4. E. Tiede, E. Domcke, Ber., 46, 4100 (1913).
5. E. Justi, Ann. Physik, [5], 10, 985 (1931).
6. K. Clusius, W. Teske, Z. physik. Chem., 6B, 135 (1929).
7. F. Schacherl, Spisy vyd. přírodověd. fak. Masarykovy univ., 99, 5 (1928).
8. W. F. Giaque, J. O. Clayton, J. Am. Chem. Soc., 55, 4876 (1933).
9. E. W. Lard, R. C. Horn, Anal. Chem., 32, 878 (1960).
10. В. Д. Лившиц, И. П. Сидоров, Труды ГИАП, Госхимиздат, вып. I, 1953, стр. 72.
11. А. Н. Блаженнова, А. А. Ильинская, Ф. М. Рапорт, Анализ газов в химической промышленности, Госхимиздат, 1954.
12. H. Kautsky, A. Hirsch, Z. anorg. allg. Chem., 222, 126 (1935).
13. F. R. Meyer, G. Ronge, Z. angew. Chem., 52, 637 (1939).
14. H. Thode, H. Urey, J. Chem. Phys., 7, 34 (1939).
15. С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков, Хим. пром., № 7, 388 (1955).
16. В. Оттесен, М. Э. Аэров, ЖФХ, 30, № 6, 1356 (1956).
17. W. Spindel, T. Taylor, J. Chem. Phys., 23, 981, 1318 (1955).
18. W. Spindel, T. Taylor, J. Chem. Phys., 24, 626 (1956).
19. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957.
20. G. Hertz, Z. Physik, 91, 810 (1934).

АММИАК

Аммиак NH_3 — бесцветный газ с характерным резким запахом. Молекулярный вес 17,03. Молярный объем 22,08 л. Темп. кип. —33,40 °C; темп. пл. —77,7 °C. Плотность по воздуху при 0 °C и 760 мм рт. ст. 0,5967. Вес 1 л газа при 0 °C и 760 мм рт. ст. 0,7714 г. Смеси аммиака с воздухом взрывоопасны в пределах концентраций аммиака от 17,1 до 26,4 объемн. %.

Растворимость аммиака в воде в зависимости от температуры:

Температура, °С	0	10	15	20	25
Растворимость*	1299	910	802	711	635

* Объем аммиака при 0 °С и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Метиловый спирт растворяет при 0 °С около 40% по весу аммиака.

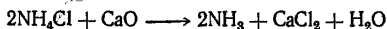
Аммиак ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,02 мг/л.

Давление пара твердого и жидкого аммиака в зависимости от температуры:

Температура, °С	—80	—75	—70	—65	—60	—55
Давление, мм рт. ст.	37,6	56,2	82,2	117,5	164,7	226,8
Температура, °С	—50	—45	—40	—35	—34	—33
Давление, мм рт. ст.	307,1	409,7	538,7	699,6	736,6	773,7

Разложение аммонийных солей окисью кальция¹⁻⁸

При нагревании смеси хлорида или сульфата аммония и окиси кальция выделяется аммиак:



Примесями в получаемом газе являются воздух и водяные пары.

Выделяющийся аммиак высушивают и очищают от примесей фракционированной дистилляцией, откачивая несконденсированные газы. В качестве высушивающих веществ для аммиака пригодны натронная известь, едкий натр или едкое кали, окись бария и окись кальция.

Реактивы

Хлорид аммония, х. ч., или сульфат аммония, х. ч.

Окись кальция, ч. д. а., свежепрокаленная при температуре около 1000 °С.

Едкий натр, плавленный или натронная известь.

Аппаратура

Круглодонная реакционная колба 1 (рис. 68) емкостью 1 л соединена с двумя охлаждаемыми конденсационными сосудами 2, служащими для удаления основной части водяных паров из газа. Из конденсаторов 2 газ поступает в колонку 3 (внутренний диаметр 5 см, высота 100—120 см), наполненную кусочками плавленого едкого натра, и далее в конденсатор 5 (внутренний диаметр 4 см, высота 20 см, длина внутренней трубки 6 см), где аммиак конденсируется при температуре около —80 °С. Трехходовой кран 11 и отводящая трубка 4 соединяют установку с вакуум-насосом и открытым ртутным манометром (на схеме не показаны).

Аммиак, сжиженный в конденсаторе 5, перегоняют и отбирают среднюю фракцию в небольшую конденсационную трубку 7, откуда его переводят в сосуд для хранения 8. Вместо сосуда, показанного на рисунке, может быть использован газометр со ртутью или наполненный ртутью сосуд, соединенный с уравнительной склянкой.

Все соединения в установке выполняют с помощью спаев или шлифов. Для смазывания кранов и шлифов применяют чистый вазелин.

Получение. В колбу 1 помещают тщательно перемешанную смесь хлорида или сульфата аммония и свежепрокаленной окиси кальция; избыток окиси кальция должен составлять 100%

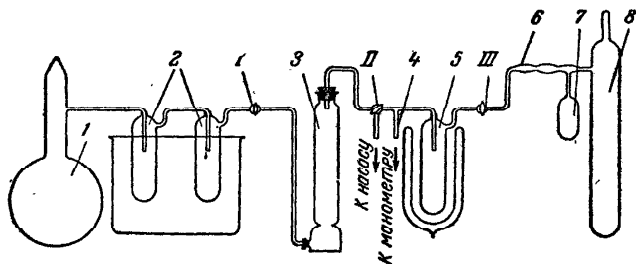


Рис. 68. Схема установки для получения аммиака:

1—реакционная колба; 2—конденсаторы; 3—колонка с плавленным едким натром; 4—отводная трубка для присоединения манометра; 5—конденсатор; 6—трубка с капиллярными сужениями; 7—конденсационная трубка; 8—сосуд для хранения аммиака; I—III—краны.

в стехиометрического количества. После наполнения колбы ее горло закрывают пришлифованным колпачком (или запаивают) и весь прибор эвакуируют. Закрывают кран III, конденсаторы 2 помещают в баню со смесью льда и воды, а конденсатор 5 в сосуд Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона и нагревают колбу 1 на песчаной бане. Выделяющийся аммиак после высушивания в конденсаторах 2 и колонке 3 конденсируется в сосуде 5.

По окончании выделения газа оставляют сосуд Дьюара, находящийся под конденсатором 5, и заменяют его другим сосудом Дьюара с жидким воздухом. Затем трехходовой кран II поворачивают таким образом, чтобы соединить правую часть установки с вакуум-насосом, и откачивают неконденсирующиеся газы (кислород и азот). Удаляют сосуд Дьюара с жидким воздухом и вместо него под конденсатор 5 снова ставят сосуд Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона; при этом твердый аммиак расплавляется. Включив насос, испаряют около $\frac{1}{3}$ объема сконденсированного жидкого аммиака. Затем поворотом трехходового крана II в соответствующее положение отключают правую часть установки от насоса, открывают

кран III и перегоняют среднюю фракцию (приблизительно $\frac{1}{3}$ объема) жидкого аммиака в конденсатор 7. Запаивают трубку 6 в месте капиллярного сужения и испаряют аммиак в сосуд 8.

Разложение аммонийных солей едкими щелочами

Этот метод принципиально и по методике получения газа не отличается от описанного выше метода разложения аммонийных солей при действии окиси кальция. Отличие заключается лишь в том, что здесь для разложения аммонийных солей применяют концентрированный (50%-ный) раствор едкого натра или едкого кали. Реакцию проводят в колбе (см. рис. 2, а и б, стр. 13). Высушивание и очистку газа проводят, как указано выше.

Отгонка из концентрированного раствора аммиака^{2, 3, 10}

При нагревании концентрированного водного раствора аммиака выделяется равномерный поток газа. Его высушивают и очищают, как указано выше.

Реактивы

Аммиак, 25%-ный раствор.

Едкий натр, плавленный или натронная известь.

Аппаратура

Для получения аммиака из водных растворов используют установку выше (см. рис. 68), но вместо колбы, показанной на рисунке, применяют колбу, снабженную эффективным обратным холодильником (шариковым или змеевиковым).

Получение. В колбу наливают раствор аммиака и нагревают колбу до кипения. Выделяющийся газ высушивают, конденсируют при охлаждении жидким воздухом и переводят в газометр со ртутью.

Полученный аммиак может содержать небольшие примеси кислорода и азота (из воздуха).

Для того чтобы получить совершенно чистый аммиак, необходимо провести его очистку фракционированной дистилляцией в высоком вакууме.

Очистка технического сжиженного аммиака^{2, 5}

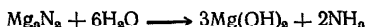
При очистке сжиженного синтетического аммиака из баллонов можно получить очень чистый газ.

Очистка его сводится к высушиванию над окисью кальция и едким натром, с последующим конденсированием при низкой

температуре, откачиванием несконденсированных газов и фракционированной перегонкой. Для проведения очистки могут быть использованы аппаратура и методика работы, описанные на стр. 182. Применение этого способа очень удобно при наличии в лаборатории баллонов со сжиженным аммиаком.

Другие способы получения аммиака

Чистый аммиак можно получить гидролитическим разложением нитрида магния водой или водяным паром^{2,7}.



Способ не имеет большого практического значения вследствие высокой стоимости исходного препарата — нитрида магния.

Испытание чистоты

Примесями аммиака, полученного по описанным методам, могут быть в основном незначительные количества кислорода и азота. Для испытания чистоты газа могут быть использованы физические методы, например измерение давления паров при температуре кипения, плотности газа или других констант.

Хранение⁹

Влажный аммиак обычно сохраняют над насыщенным раствором аммиака. Для этого можно использовать газометр или, для хранения небольших количеств аммиака, цилиндрическую липетку, соединенную с уравнительной склянкой. Сухой аммиак сохраняют над ртутью, используя те же устройства.

Получение дейтероаммиака ND_3 и аммиака N^{15}H_3 описано в литературе¹¹⁻¹⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Smits, E. Swart, P. Bruin, J. Chem. Soc., 1929, 2712.
2. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
3. L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. 1, Stuttgart, 1937.
4. R. Robertson, J. Fox, E. Hiscocks, Proc. Roy. Soc. (London), 120, 149, 157 (1928).
5. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
6. L. Moser, K. Ertl, Z. anorg. allg. Chem., 118, 275 (1921).
7. L. Moser, R. Herzner, Monatsh., 44, 116 (1923).
8. T. Richards, P. Köthner, E. Tiede, Z. anorg. allg. Chem., 61, 322 (1909).

9. Н. Е. Пестов, ЖХП, 7, 277 (1909).
10. М. А. Попов, ЖХП, 11, 1238 (1938).
11. Н. Taylor, J. Junegers, J. Am. Chem. Soc., 55, 5057 (1933).
12. Н. Taylor, J. Junegers, J. Chem. Phys., 2, 373 (1934).
13. Н. Thode, Н. Urey, J. Chem. Phys., 7, 34 (1939).
14. С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков, Хим. пром., № 7, 388 (1955).
15. В. Оттесен, М. Э. Аэров, ЖФХ, 30, № 6, 1356 (1955).
16. A. Hart, J. Partington, J. Chem. Soc., 1943, 104.

ЗАКИСЬ АЗОТА

Закись азота N_2O — бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. Молекулярный вес 44,013. Молярный объем 22,25 л. Темп. кип. $-88,7^\circ C$; темп. пл. $-90,8^\circ C$. Плотность по воздуху при $0^\circ C$ и 760 мм рт. ст. 1,5300. Вес 1 л газа при $0^\circ C$ и 760 мм рт. ст. 1,9780 г. В 1 мл воды растворяется при $0^\circ C$ 1,2469 мл; при $10^\circ C$ — 0,8878 мл; при $20^\circ C$ — 0,6294 мл; при $25^\circ C$ — 0,5433 мл закиси азота. В 1 мл спирта растворяется при $0^\circ C$ 4,2 мл газа.

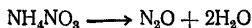
Закись азота — очень устойчивый газ. Заметная диссоциация закиси азота начинается при температуре выше $500^\circ C$; при $900^\circ C$ закись азота полностью диссоциирует на элементы.

Давление паров твердой и жидкой закиси азота в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ C$	—144,1	—131,3	—117,2	—99,5	—90,6	—90,1	—88,7
Давление, мм рт. ст.	1,2	7	50	300	660	700	760

Термическое разложение нитрата аммония¹⁻⁶

При нагревании до $240-250^\circ C$ нитрат аммония разлагается на закись азота и воду:



Реакция экзотермична; после начала реакции требуется лишь небольшой подогрев реакционной массы. При повышении температуры выше $250^\circ C$, кроме закиси азота, образуются значительные количества окиси азота, поэтому для получения более чистого газа рекомендуется реакцию проводить при температуре не выше $250^\circ C$.

Газ содержит примеси окиси азота, азота, кислорода, двуокиси углерода, паров воды и следы двуокиси азота.

Реактивы

Нитрат аммония, х. ч., обезвоженный. Для обезвоживания нитрата аммония его медленно нагревают до температуры плавления (166°C), высушивают при этой же температуре (нельзя повышать температуру более чем до 170°C) и полученный плавл выдерживают в эксикаторе до затвердевания. Затвердевший плавл раздробляют на куски.

Сульфат железа FeSO_4 , насыщенный раствор.

Едкое кали, 50%-ный раствор.

Серная кислота, концентрированная ($d_4^{20} = 1.84$).

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Гидросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворяют 50 г гидросульфита натрия в 250 мл дистиллированной воды и добавляют 40 мл раствора щелочи (500 г КОН в 700 мл воды).

Аппаратура

Для получения закиси азота применяют колбу 1 (рис. 69), снабженную нагревательной обмоткой для предотвращения обратного попадания воды в

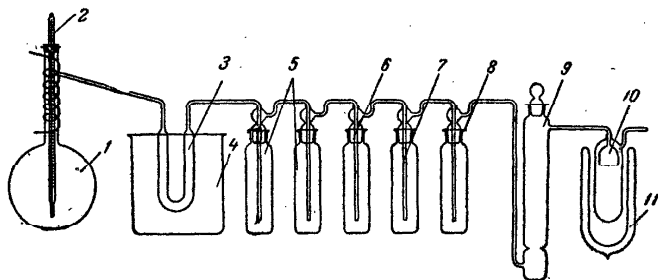


Рис. 69. Схема установки для получения закиси азота:

1—реакционная колба; 2—термометр; 3—ловушка; 4—баня со смесью льда и воды; 5—склянка с раствором сульфата железа (II); 6—склянка с раствором едкого кали; 7—склянка с раствором гидросульфита натрия; 8—склянка с концентрированной серной кислотой; 9—колонка с пятиокисью фосфора; 10—конденсатор; 11—сосуд Дьюара с жидким воздухом.

реакционную колбу. Температуру плава нитрата аммония во время нагревания измеряют термометром 2. Образующуюся при реакции воду улавливают в основном в ловушке 3, охлаждаемой смесью льда и воды. Полученный газ очищают от примесей, пропуская его через ряд промывных склянок; две склянки 5 содержат насыщенный раствор сульфата железа (II) для поглощения окиси азота, склянка 6 — раствор едкого кали для удаления двуокиси азота и двуокиси углерода и склянка 7 — щелочной раствор гидросульфита натрия для поглощения кислорода. Для высушивания газ пропускают через склянку 8 с серной кислотой и колонку 9 с пятиокисью фосфора.

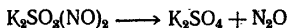
Получение. В колбу 1 вносят раздробленный на куски плавл нитрата аммония. Необходимое количество нитрата аммония рассчитывают, исходя из того, что при разложении 4 г нитрата аммония получается немного более 1 л закиси азота. Затем

собирают установку (см. рис. 69) и, поместив колбу на асбестовую сетку, *осторожно* нагревают ее пламенем горелки так, чтобы расплавленная масса слабо кипела (температура не выше 250 °С). При перегреве колбы и бурном выделении газа возможен *взрыв*. Как только вся соль разложится и газ перестанет выделяться, нагревание прекращают. Газ, полученный после очистки и высушивания, содержит не менее 99,4—99,5 закиси азота и некоторое количество азота.

Для того чтобы получить еще более чистый газ, его конденсируют при охлаждении жидким воздухом, откачивают иесконденсированный газ и перегоняют по фракциям, повышая соответствующим образом температуру.

Разложение нитрозилсульфата калия серной кислотой^{2, 7-9}

К насыщенному щелочному раствору нитрозилсульфата калия прибавляют серную кислоту, при этом выделяется закись азота:



Реактивы

Сульфат калия, 40%-ный раствор, содержащий 5% едкого кали.

Серная кислота, х. ч., 50 и 90%-ные растворы.

Едкое кали, 50 и 5%-ные растворы.

Окись азота, полученная, как описано на стр. 191, но без применения очистки методом фракционной перегонки.

Пятиокись фосфора, возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Нитрозилсульфат калия. Для получения нитрозилсульфата калия пропускают чистую окись азота в отсутствие воздуха через 40%-ный раствор сульфата калия, содержащий 5% едкого кали. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают и промывают 5%-ным раствором едкого кали. Из полученной соли готовят насыщенный раствор.

Аппаратура

Установка (рис. 70) состоит из колбы 1 емкостью 3 л для разложения нитрозилсульфата калия, двух конденсаторов 3 и 7 для удаления примеси влаги и двуокиси азота, двух промывных склянок 5 и 6 с пористыми пластинками (см. рис. 28, 6, 7, стр. 51), содержащих соответственно 50%-ный раствор едкого кали и 90%-ный раствор серной кислоты для поглощения двуокиси углерода и окиси азота. Газ после очистки конденсируют в сосуде 9 при температуре жидкого воздуха. Во избежание попадания влаги из воздуха к выходной трубке конденсатора 9 присоединяют колодку 11 с пятиокисью фосфора.

Все соединения в установке должны быть снабжены шлифами.

Получение. Собирают установку, в колбу 1 наливают насыщенный раствор нитрозилсульфата калия и с помощью вакуумного насоса эвакуируют установку, чтобы удалить из нее воздух. Из воронки 2 в колбу приливают по каплям 50%-ный раствор серной кислоты. Первые порции выделяющегося газа

выпускают. Затем помещают конденсаторы 3, 7 в сосуды Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона, а конденсатор 9 — в сосуд Дьюара с жидким воздухом; при этом закись азота конденсируется в сосуде 9. По окончании выделения закиси азота несконденсированный газ (азот, кислород и следы

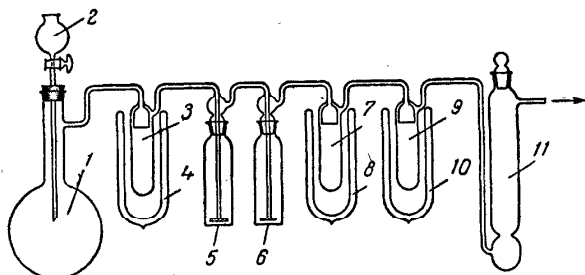


Рис. 70. Схема установки для получения закиси азота из нитрозилсульфата калия:

1 — реакционная колба; 2 — капельная воронка; 3, 7, 9 — конденсаторы; 4, 8 — сосуды Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона; 5 — склянка с раствором КОН; 6 — склянка с раствором серной кислоты; 10 — сосуд Дьюара с жидким воздухом; 11 — колонка с пятиокисью фосфора.

окси азота), находящийся над твердой закисью азота, откачивают посредством вакуумного насоса. Для полного удаления из закиси азота растворенных газов ее нагревают до температуры плавления, а затем снова конденсируют при погружении конденсатора 9 в жидкий воздух и откачивают несконденсированный газ. Эту операцию повторяют несколько раз.

Полученный газ практически чист, он может содержать лишь следы примесей влаги, окиси азота и двуокиси углерода.

Для получения газа особой чистоты (с содержанием примесей менее 0,00001 моль на 1 моль газа) можно применить дополнительную очистку методом фракционированной дистилляции (см. очистку окиси азота, стр. 195).

Очистка технической сжиженной закиси азота^{2, 3, 10}

В настоящее время промышленность выпускает закись азота в баллонах. Закись азота согласно техническим условиям (ТУ 239—55) содержит следующие количества примесей (не более):

Неконденсирующиеся газы	6,5 объемн. %
Влага	0,002 г/л
Двуокись углерода	0,004 »
Окись углерода	0,005 объемн. %

Содержание окиси и двуокиси азота не регламентируется.

Газ из баллона конденсируют при температуре жидкого воздуха, затем испаряют и очищают от примесей, как описано выше.

Реактивы

См. стр. 186 (за исключением нитрата аммония).

Аппаратура

Для очистки газа от примесей применяют такую же установку, какая описана при получении закиси азота методом разложения нитрата аммония (см. рис. 69, стр. 186).

Получение. Газ из баллона пропускают через конденсатор, помещенный в сосуд Дьюара с жидким воздухом. После того как около $\frac{2}{3}$ объема конденсатора заполнится твердой закисью азота, удаляют сосуд Дьюара с жидким воздухом и заменяют его сосудом Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона с температурой около -80°C . При этой температуре медленно испаряют приблизительно половину сконденсированной закиси азота и выпускают ее в сбросную линию. Оставшаяся закись азота практически не содержит неконденсирующихся газов: кислорода, азота и окиси азота и может содержать лишь следы примесей окиси азота, двуокиси углерода и влаги*.

Для дальнейшей очистки от незначительных количеств этих примесей сконденсированный газ медленно испаряют и пропускают через систему промывных склянок с раствором сульфата железа, едкого кали и гидросульфита натрия и для высушивания — через склянку с концентрированной серной кислотой и колонку с пятиокисью фосфора, как описано выше (см. стр. 186).

Для получения газа особой чистоты (содержание примесей не более 0,00001 моль на 1 моль газа) применяют фракционированную дистилляцию.

Испытание чистоты

Чистоту закиси азота контролируют по физическим константам газа: температуре кипения, температуре плавления, плотности. Наличие примеси окиси и двуокиси азота можно определить колориметрическим методом по реакции диазотирования с реактивом Грисса (смесь растворов α -нафтиламина и сульф-

* По данным Бенета [J. Phys. Chem., 34, № 6, 1137 (1930)], изучавшего распределение неконденсирующихся газов в жидкой и газовой фазах закиси азота в баллоне, в начальной пробе в газовой фазе содержалось 10,3% неконденсирующихся газов (в основном азота). После того как из баллона было выпущено около $\frac{1}{3}$ газа, выходящий газ содержал 97% закиси азота.

аниловой кислоты)¹¹. Относительная погрешность определения 5—10% при концентрации 10 частей окиси или двуокиси азота на 1 000 000. Для анализа требуется 500 мл газа.

Хранение

Если необходим сухой газ, его сохраняют над чистой перегнанной ртутью. Газ можно также сохранять над прокипяченным насыщенным раствором хлорида натрия, но в этом случае он содержит примесь влаги.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gehlen, Ber., 65, 1130 (1932).
2. A. Klemene, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
3. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
4. H. Saunders, J. Chem. Soc., 121, 698 (1922).
5. А. П. Лидов, ЖРХО, 35, вып. 1, 59 (1903).
6. Патенты фирмы du Pont de Nemours: J. B. Caestner, W. E. Kirts, U. S. R. 2, III, 276 от 25 июня 1936 г.; J. B. Caestner, W. E. Kirts, U. S. P. 2, III, 277 от 25 июля 1936 г.
7. H. Johnston, H. Weimer, J. Am. Chem. Soc., 56, 625 (1934).
8. R. Gray, J. Chem. Soc., 87, 1601 (1905).
9. H. Johnston, A. Glaucque, J. Am. Chem. Soc., 51, 3194 (1929); H. Johnston, H. Weimer, J. Am. Chem. Soc., 56, 625 (1934).
10. A. Veppet, J. phys. Chem., 34, № 6, 1137 (1930).
11. А. Н. Блаженнова, А. А. Ильинская, Ф. М. Рапопорт, Анализ газов в химической промышленности, Госхимиздат, 1954.

ОКИСЬ АЗОТА

Оксид азота NO — бесцветный газ. Молекулярный вес 30,01. Молярный объем 22,39 л. Темп. кип. —151,7°C; темп. пл. —163,6°C. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,0367. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,3403 г. Плотность в сжиженном состоянии при температуре кипения 1,269 г/см³.

Оксид азота — один из наиболее устойчивых окислов: при нагревании в запаянной трубке оксид азота начинает разлагаться при 520°C, при 1690°C газ разлагается полностью; при 700°C степень разложения составляет 0,5%, при 900°C — 1%, при 1200°C — 60%.

Оксид азота ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе (в пересчете на N₂O₅) 0,005 мг/л.

Растворимость окиси азота в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	5	10	20	30
Растворимость*	0,07381	0,06461	0,05709	0,04706	0,04004
Температура, °C	40	50	60	80	100
Растворимость*	0,03507	0,03152	0,02954	0,02700	0,0263

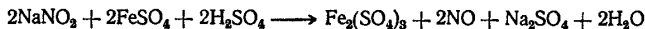
* Объем окиси азота при 0 °C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Давление паров твердой и жидкой окиси азота в зависимости от температуры:

Температура, °C	—184,5	—180,6	—178,2	—175,3	—171,7
Давление, мм рт. ст.	1	2	10	20	40
Температура, °C	—168,9	—166,0	—162,3	—156,8	—151,7
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Разложение¹⁻⁸ нитрита натрия сернокислым раствором сульфата железа (II)

Равномерный поток окиси азота получают, прибавляя к сернокислому раствору сульфата железа (II) концентрированный раствор нитрита натрия:



Газ очищают от примеси двуокиси азота, высушивают и конденсируют. Он содержит не менее 99,8% окиси азота и небольшие примеси двуокиси азота, закиси азота и азота.

Для получения окиси азота особой чистоты применяют метод фракционной дистилляции. В этом случае газ содержит не более 0,0004% (мол.) примесей.

Реактивы

Нитрит натрия, х. ч., 40%-ный раствор.

Сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, х. ч., раствор в серной кислоте. Растворяют 575 г сульфата железа в 1725 мл 22,5%-ного раствора серной кислоты (х. ч.).

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_{4}^{20} = 1,84$).

Едкое кали, х. ч., 20%-ный раствор.

Пятиокись фосфора, ч. д. а. возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Азот, газообразный, из баллона.

Аппаратура

Получение газа проводят в установке, приведенной на рис. 71. В реакционную колбу 1 емкостью 3 л, в которую помещают раствор сульфата железа, из капельной воронки 2 приливают раствор нитрита натрия. Скорость потока выделяющейся окиси азота измеряют реометром 3. Для очистки газа от примеси двуокиси азота и других примесей с кислотными свойствами служат две промывные склянки 4 с пористыми стеклянными пластинками,

содержащие 20%-ный раствор щелочи. Далее газ промывают концентрированной серной кислотой в промывной склянке 5 (также снабженной пористой пластинкой) и освобождают от воды вымораживанием в ловушке 6 (охлаждаемой смесью твердой углекислоты и ацетона) и дополнительным высушиванием в колонке 8 с пятиокисью фосфора. Высушенный газ поступает в конденсаторы 9, где вымораживается при охлаждении жидким воздухом.

Все соединения в установке выполняются с помощью шлифов и спаев. Резиновые трубки и пробки для этой цели не пригодны. Для смазывания шлифов применяют кислотоупорную смазку (фторированные углеводороды).

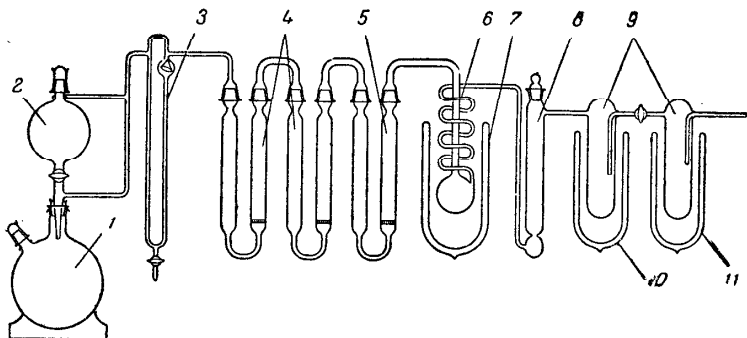


Рис. 71. Схема установки для получения окиси азота:

1—реакционная колба; 2—капельная воронка; 3—реометр; 4—склянки с раствором КОН; 5—склянка с концентрированной серной кислотой; 6—ловушка; 7, 10, 11—сосуды Дьюара; 8—колонка с пятиокисью фосфора; 9—конденсаторы.

Получение. В реакционную колбу 1 (см. рис. 71) вводят 2 л раствора сульфата железа (II) в серной кислоте, а в капельную воронку 2 — 500 мл 40%-ного раствора нитрита натрия (предварительно через установку пропускают ток азота в течение 15—20 мин для удаления из нее воздуха). Медленно, по каплям, приливают раствор нитрита натрия к серноокислому раствору сульфата железа; одновременно ловушку 6 погружают в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью из твердой углекислоты и ацетона, а конденсаторы 9 — в сосуды Дьюара с жидким воздухом. Добавлением раствора нитрита натрия регулируют скорость выделения окиси азота таким образом, чтобы она не превышала 20 л/ч. После очистки и высушивания поток окиси азота направляют в конденсаторы 9, где она вымораживается. При конденсации окиси азота в конденсаторах 9 поддерживают небольшое избыточное давление (несколько миллиметров водяного столба) во избежание подсоса воздуха из атмосферы и окисления окиси азота. Затем, присоединив выходную трубку последнего (по ходу газа) конденсатора к ва-

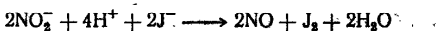
куум-насосу (на рис. 71 не показан), откачивают несконденсированные газы (в основном азот).

При разложении 500 мл 40%-ного раствора нитрита натрия можно в течение 3—4 ч получить около 70 л окиси азота.

Полученный газ сохраняют в сконденсированном виде при охлаждении жидким воздухом или жидким азотом, что, однако, затруднительно вследствие необходимости постоянного наблюдения за подачей охлаждающих агентов в сосуд Дьюара, в котором помещается конденсатор с окисью азота. Более удобно сохранять окись азота в газометре над ртутью или прокипяченной водой. В последнем случае газ перед использованием должен быть высушен твердой плавленой щелочью и пятиокисью фосфора.

Восстановление нитритов щелочных металлов иодидом калия^{4, 9-11}

Оксид азота получают при взаимодействии нитритов калия или натрия и иодида калия в кислом растворе:



Полученный газ очень чист и после промывания последовательно растворами серной кислоты и едкой щелочи и высушивания содержит не менее 99,8% окиси азота.

Дальнейшая фракционная дистилляция и возгонка твердой окиси азота в вакууме дают возможность получить практически чистый газ с содержанием примесей порядка $1 \cdot 10^{-4}$ мол. %.

Реактивы

Нитрит калия или нитрит натрия, х. ч., кристаллический.

Иодид калия, х. ч., кристаллический.

Серная кислота, х. ч., 50%-ный раствор и концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$).

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возгоняемая в токе кислорода (см. стр. 48).

Аппаратура

Для получения газа используют описанную выше установку (см. рис. 71, стр. 192). Дополнительную очистку газа проводят методом фракционной дистилляции и возгонки на другой установке, показанной на рис. 72 (см. стр. 194).

Получение. Пропускают через установку (см. рис. 71) ток азота в течение 10—15 мин. В реакционную колбу 1 наливают до половины ее объема раствор, состоящий из 1 вес ч. воды, 0,3 вес. ч. нитрита калия и 0,15 вес. ч. иодида калия. В капельную воронку 2 наливают 50%-ный раствор серной кислоты. Медленно, по каплям, прибавляют кислоту в колбу. Выделяющийся газ очищают от примеси NO_2 , высушивают и конденсируют, как описано выше.

В случае необходимости дальнейшей очистки проводят фракционную дистилляцию и возгонку твердой окиси азота (см. стр. 195).

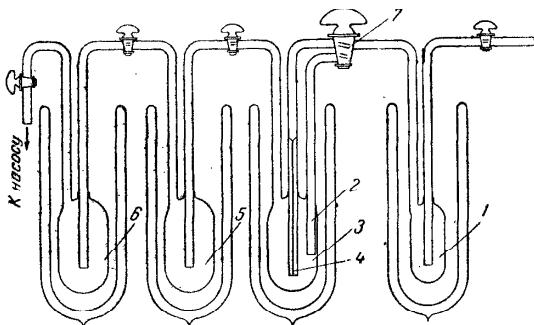
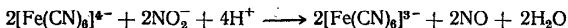


Рис. 72. Схема прибора для фракционирования жидкой окиси азота:

1, 3, 5, 6 — конденсаторы; 2 — трубка; 4 — капиллярная трубка; 7 — трехходовой кран.

Восстановление нитритов щелочных металлов ферроцианидом калия^{9, 12}

В основе метода лежит реакция:



Получаемый газ довольно чист: он содержит небольшую примесь закиси азота, двуокиси азота и азота.

Реактивы

Ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, х. ч., насыщенный при комнатной температуре раствор.

Нитрит калия или **нитрит натрия**, х. ч., кристаллический.

Остальные реактивы см. на стр. 193.

Аппаратура

Может быть использована аппаратура, описанная на стр. 191.

Получение. В козбу 1 прибора (см. рис. 71) вводят насыщенный раствор ферроцианида калия и кристаллический нитрит калия из расчета 100 мл раствора ферроцианида и 9 г нитрита калия. Далее проводят разложение, добавляя 50%-ный раствор серной кислоты из капельной воронки 2.

Выделяющийся газ промывают раствором щелочи, высушивают и, если необходимо, очищают, как указано на стр. 195.

Очистка окиси азота

Оксид азота, полученная описанными методами, содержит в основном примесь закиси азота и следы азота. Двуокись азота настолько легко абсорбируется водным раствором щелочи и обладает таким низким давлением пара при температуре кипения окиси азота, что она может присутствовать в очищенном газе лишь в ничтожных количествах (порядка $1 \cdot 10^{-3}$ объемн. %).

В тех случаях, когда для специальных исследований требуется оксид азота особой чистоты, сконденсированный газ подвергают фракционной дистилляции. Эффективный способ дистилляции⁹ основан на высокой растворимости окислов азота (закиси и двуокиси азота) в жидкой окиси азота и низком давлении их паров при температуре кипения окиси азота*.

Фракционирование выполняют в две стадии в приборе, показанном на рис. 72. В первой стадии удаляют закись азота, во второй — азот.

Сконденсированная оксид азота, находящаяся в сосуде 1 в жидком состоянии, заполняет его приблизительно до половины объема. Через сосуд 1 пропускают поток окиси азота (испаряемой из другого конденсатора) и затем конденсируют ее в сосуде 3, после того как она пройдет через слой жидкой окиси азота в сосуде 1. Поднимая или опуская соответствующим образом сосуда Дюара с жидким воздухом, в которые погружены конденсаторы 1 и 3, поддерживают в них объем жидкой окиси азота постоянным в течение всей дистилляции. После того как в сосуде 3 сконденсируется достаточное количество окиси азота, кран 7 поворачивают так, чтобы газ проходил через капиллярную трубку 4 и слой жидкой окиси азота в сосуде 3, и затем конденсируют его в твердом состоянии в сосуде 5.

Таким образом, проходя из сосуда 1 в сосуд 5, газ очищается от закиси азота, которая накапливается в жидкой окиси азота в сосудах 1 и 3. Очищенный газ из сосуда 5 испаряют в газометр, наполненный прокипяченной водой.

Наиболее грязный газ из сосуда 1 испаряют и выпускают, а газ из сосуда 3 (за исключением последней фракции, богатой примесями) перегоняют в сосуд 1. Затем газометр последовательно соединяют с колонками с твердым КОН и P_2O_5 и с сосудом 1 и проводят дистилляцию еще раз. При этом сосуд 3 наполняют еще более чистой окисью азота. Газ, конденсирующийся в сосуде 5, не содержит закиси азота. Во время процесса

* При температуре кипения окиси азота ($-151,7^\circ\text{C}$) давление паров закиси азота менее 0,2 мм рт. ст., а давление паров двуокиси азота ничтожно мало.

дистилляции основная часть присутствующего азота остается несконденсированной в сосуде 5 и ее периодически удаляют откачиванием с помощью вакуум-насоса. Однако небольшая часть азота остается растворенной или окклюзированной в сконденсированной окиси азота. Из-за значительной растворимости азота в сжиженной окиси азота эти следы трудно удалить методом фракционной дистилляции, но они могут быть удалены при применении метода возгонки.

Принцип очистки методом возгонки заключается в следующем. При давлении 170 мм рт. ст. температура кипения и температура плавления окиси азота совпадают. Если газ сконденсирован при давлении ниже 170 мм рт. ст., жидкая фаза не существует и азот не может растворяться или быть захваченным твердым веществом.

Очистку от азота проводят в конце повторной операции фракционной дистилляции. Для этого сконденсированный в твердом состоянии газ в сосуде 5 возгоняют в сосуд 6 при давлении около 50 мм рт. ст., периодически удаляя азот посредством вакуум-насоса; по окончании возгонки откачивание продолжают еще несколько минут.

Испытание чистоты

Наиболее чувствительное испытание чистоты окиси азота может быть проведено методом измерения температуры плавления или давления паров жидкой фазы.

Хранение

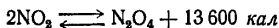
Оксид азота можно сохранять в газообразном состоянии. В качестве запирающей жидкости для газа высокой чистоты пригодна только чистая сухая ртуть.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem., 193, 354 (1930).
2. C. Scheerper, J. chim. phys., 27, 44 (1930).
3. Я. Д. Иткина, М. А. Миниович в кн.: «Химия и технология азотных удобрений», Госхимиздат, 1960, стр. 259 (ГИАП, труды, вып. XI).
4. H. Johnston, W. Giauque, J. Am. Chem. Soc., 51, 3194 (1929).
5. L. Moser, Z. anal. Chem., 50, 401 (1911).
6. A. Klemenc, Ber., 58, 492 (1925).
7. A. Germann, J. phys. Chem., 19, 437 (1915).
8. Неорганические синтезы, Сборник II, Издательство, 1951.
9. R. Gray, J. Chem. Soc. Trans., 87, 1601 (1905).
10. H. Goldschmidt, Z. Phys., 20, 159 (1923).
11. W. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 53, 515 (1931).
12. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.

ДВУОКИСЬ АЗОТА

Двуокись азота NO_2 — красно-бурый газ с характерным раздражающим запахом. Молекулярный вес 46,01. Темп. кип. $+21,0^\circ\text{C}$; темп. пл. $-9,3^\circ\text{C}$. В жидком и твердом состоянии двуокись азота существует преимущественно в виде бесцветного димера — четырехокси азота N_2O_4 :

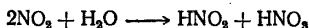


Четырехокись азота с повышением температуры диссоциирует, образуя двуокись азота. Степень диссоциации N_2O_4 в процентах при нормальном давлении в зависимости от температуры* приведена ниже:

Температура, °C	-20	-10	0	+10	30	70	100	150	200	290
Степень диссоциации, %	8	9	11	13	22,16	61,99	87,48	98,65	99,85	99,96

При нагревании выше 140°C начинается заметное разложение двуокиси азота на окись азота и кислород, при 620°C двуокись азота полностью разлагается на элементы.

При растворении двуокиси азота в воде образуются азотистая и азотная кислоты:



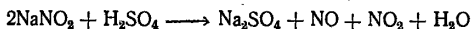
Давление паров $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ в твердом и сжиженном состоянии в зависимости от температуры:

Температура, °C	-55,6	-42,7	-36,7	-30,4	-23,9
Давление, мм рт. ст.	1	2	10	20	40
Температура, °C	-19,9	-14,7	-5,0	+8,0	21,0
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Двуокись азота сильно ядовита! Предельно допустимая концентрация двуокиси азота в воздухе (в пересчете на N_2O_5) 0,005 мг/л.

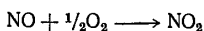
Разложение нитрита натрия серной кислотой¹⁻⁴

Действием концентрированной серной кислоты на нитрит натрия получают смесь двуокиси и окиси азота:



* В. И. Атрощенко, С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, Госхимиздат, 1962.

Выделяющуюся окись азота окисляют кислородом в дву-окись азота:



Полученный газ конденсируют и затем высушивают. Он содержит не менее 99,8% двуокиси азота. Примесями в газе

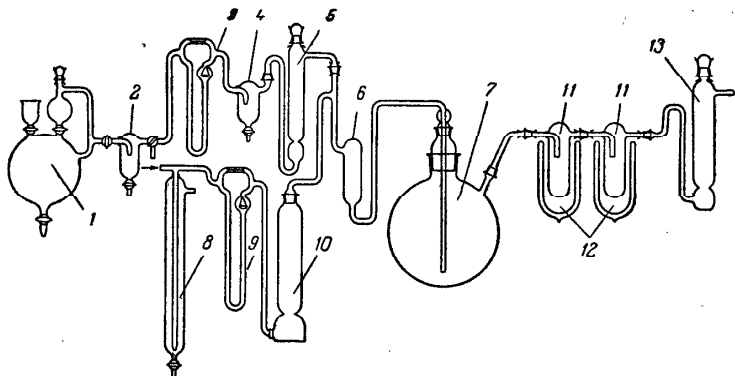


Рис. 73. Схема установки для получения двуокиси азота:

1—реакционная колба; 2, 4—ловушки; 3, 9—реометры; 5, 13—колонки с пятиокисью фосфора; 6—смеситель; 7—колба; 8—маностат; 10—колонка с силикагелем; 11—конденсаторы; 12—сосуды Дьюара.

могут быть окись азота и азот. При необходимости дальнейшей очистки применяют метод фракционированной дистилляции.

Реактивы

Нитрит натрия, х. ч.

Серная кислота, концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$), х. ч.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Силикагель, маркн АСМ.

Кислород, газообразный из баллона.

Аппаратура

Установка для получения двуокиси азота показана на рис. 73. Реакционная колба 1 емкостью 1 л снабжена двумя воронками и краном для слива отработанного раствора. Колба соединена последовательно с ловушкой 2 и реометром 3 для измерения скорости выделяющегося газа. Для высушивания газ проходит через колонку 5, наполненную пятиокисью фосфора, и затем через смеситель 6, в котором он смешивается с необходимым количеством кислорода, поступает в колбу 7 емкостью 5—6 л, где происходит окисление окиси азота в двуокись. Полученная двуокись азота конденсируется в конденсаторах 11, погруженных в сосуды Дьюара с охлаждающей смесью. Для предотвращения попадания в конденсаторы влаги из воздуха к последнему (по ходу газа) конденсатору присоединяют колонку 13 с пятиокисью фосфора.

Для регулирования и измерения скорости подачи кислорода служат маностат 8 и реометр 9. Высушивание кислорода проводится в колонке 10, наполненной силикагелем.

Все детали установки соединяются посредством шлифов, смазанных кислотоупорной фторированной смазкой; соединения посредством резиновых трубок не пригодны.

Повторное окисление и высушивание полученной двуокиси азота проводят на установке, показанной на рис. 74.

В испарителе 4, снабженном в нижней части пористой пластинкой, находится жидкая двуокись азота. Испаритель соединен с колбой 5 емкостью

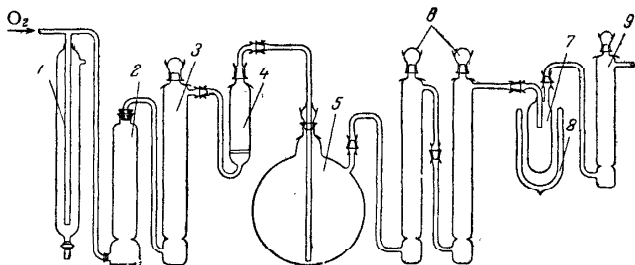


Рис. 74. Схема установки для дополнительного окисления и высушивания двуокиси азота:

1—маностат; 2—колонка с силикагелем; 3, 6, 9—колонки с пятиокисью фосфора; 4—испаритель; 5—колба для окисления; 7—конденсатор; 8—сосуд Дьюара.

5—6 л. К отводящей трубке колбы присоединены последовательно две колонки 6 с пятиокисью фосфора, конденсатор 7, погруженный в сосуд Дьюара 8 с охлаждающей смесью, и колонка 9 с пятиокисью фосфора. Кислород, поступающий через маностат 1 в установку для испарения двуокиси азота и окисления следов окиси азота, предварительно высушивается в колонках 2 и 3, наполненных соответственно силикагелем и пятиокисью фосфора. Все соединения в установке выполняются с помощью шлифов и спаев. Для смазки шлифов используют кислотоупорную фторированную смазку.

Получение. Перед началом работы пропускают через установку (см. рис. 73) кислород со скоростью около 100 л/ч в течение 15—20 мин. В реакционную колбу 1 наливают раствор нитрита натрия приблизительно до половины объема колбы и приливают из воронки концентрированную серную кислоту с такой скоростью, чтобы в течение 1 ч выделялось 20—25 л смеси газов (скорость выделения получаемого газа наблюдают по реометру 3). Одновременно в установку через маностат 8 подают кислород со скоростью 15—20 л/ч.

Смесь окиси и двуокиси азота и кислород поступают в смеситель 6 и затем в колбу 7 для окисления; образующаяся двуокись азота конденсируется в приемниках-конденсаторах 11,

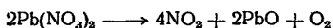
охлаждаемых смесью твердой углекислоты и ацетона до температуры в пределах от -60 до -70°C .

Приготовленную таким образом двуокись азота повторно окисляют кислородом и высушивают.

Установку (см. рис. 74) продувают высушенным кислородом со скоростью 200 л/ч в течение 20 мин. В испаритель 4 наливают жидкую двуокись азота приблизительно до половины объема испарителя. Соединяют испаритель с колбой 5 и остальными частями установки и подают в установку кислород с такой скоростью, чтобы испаряющаяся двуокись азота успевала полностью конденсироваться в конденсаторе 7, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона, при температуре около -70°C . Полученную двуокись азота сохраняют в закрытом пришлифованными колпачками приемнике, помещенном в холодильнике.

Термическое разложение нитрата свинца^{5, 6}

При нагревании нитрат свинца разлагается с выделением двуокиси азота:



Для окисления низших окислов азота, которые могут частично образоваться при термическом разложении нитрата свинца, нагревание проводят в атмосфере кислорода.

Реактивы

Нитрат свинца, х. ч.

Кислород, газообразный, из баллона.

Серная кислота, х. ч., концентрированная.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возгоняемая в токе кислорода (см. стр. 48).

Аппаратура

Установка для получения двуокиси азота показана на рис. 75. Разложение нитрата свинца проводят в трубке 5 из тугоплавкого стекла длиной 60 см. , помещенной в трубчатую печь 6, нагреваемую до $360\text{--}370^{\circ}\text{C}$. В трубку подают ток кислорода, предварительно высушенного при пропускании через склянку 2 с концентрированной серной кислотой и через трубки 3, 4 с пятиокисью фосфора. Двуокись азота из трубки 5 поступает последовательно в ловушку 7 и трубки 9 и 10 с пятиокисью фосфора для удаления воды и затем в конденсаторы 11 и 12, где она конденсируется при температуре около -80°C . Из конденсатора 12 газ перегоняют в сборники 13, которые можно затем запаять. Двуокись азота можно сохранять также непосредственно в конденсаторах при охлаждении в холодильнике.

Все соединения в установке должны быть снабжены шлифами, смазанными кислотоупорной смазкой. Соединения посредством резиновых трубок не допускаются.

Получение. В трубку 5 (см. рис. 75) вводят нитрат свинца, предварительно измельченный в порошок и тщательно высушенный в сушильном шкафу при $110-120^{\circ}\text{C}$. Помещают трубку в печь, соединяют все части установки между собой и, включив обогрев печи, нагревают* трубку до начала выделения газа (приблизительно до 300°C). Одновременно через трубку пропускают поток высушенного кислорода со скоростью около 20 л/ч.

Выделяющаяся двуокись азота поступает в ловушку 7, охлаждаемую в бане 8 со смесью льда и соли (температура около -15°C), затем в трубки 9 и 10 с пятиокисью фосфора. Высушенный газ конденсируется в приемнике-конденсаторе 11, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона приблизительно до -80°C .

По окончании выделения газа закрывают кран I (кран II открыт) и с помощью масляного вакуум-насоса осторожно эвакуируют установку; при этом двуокись азота из конденсатора 11 частично испаряется и вытесняет остаточный воздух из правой части установки. Закрывают кран II, прекращают охлаждение конденсатора 11 и, поместив конденсатор 12 в сосуд Дьюара со смесью твердой

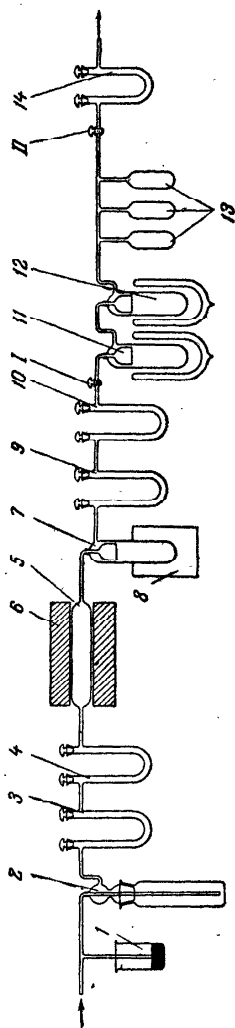


Рис. 75. Схема установки для получения двуокиси азота термическим разложением нитрата свинца: 1—ругнутый затвор; 2—склянка с концентрированной серной кислотой; 3, 4, 9, 10, 14—трубки с пятиокисью фосфора; 5—трубка из тугоплавкого стекла; 6—трубчатая печь; 7—конденсатор; 8—баня со смесью льда и соли; 11, 12—конденсаторы; 13—сосуд Дьюара; 1, 11—краны.

* Сухой нитрат свинца плавится при 357°C и при этом разлагается по приведенному выше уравнению. Начало разложения чистой сухой соли при $205-223^{\circ}\text{C}$. Влажная соль начинает разлагаться уже при 100°C .

углекислоты и ацетона, перегоняют двуокись азота из конденсатора 11 в конденсатор 12. После того как вся двуокись азота сконденсируется в конденсаторе 12, запаивают трубку между конденсаторами 11 и 12 в месте сужения.

Перегонку двуокиси азота повторяют в более глубоком вакууме. Для этого конденсатор 12 помещают в сосуд Дьюара с жидким воздухом, соединяют установку с высоковакуумным насосом и эвакуируют установку до остаточного давления приблизительно 0,01 мм рт. ст. Как только достигнуто это давление, запаивают в суженной части трубку между сборниками 13 и краном II и перегоняют двуокись азота из конденсатора 12 в сборники 13, которые можно затем запаять. Вместо сборников 13, показанных на рис. 75, можно использовать также обычные конденсаторы, закрываемые посредством пришлифованных колпачков.

Испытание чистоты

Полученный газ очень чист; он содержит значительно менее 0,01% посторонних примесей. Чистоту отдельных фракций испытывают методом измерения давления паров жидкой фазы.

Хранение

Двуокись азота удобно сохранять в сконденсированном состоянии в снабженных кранами стеклянных конденсаторах, в холодильном шкафу.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ильинская, Л. М. Конторович, в кн.: «Химия и технология азотных удобрений», Госхмиздат, 1960 (ГИАП, труды, вып. XI).
2. Ph. Guye, G. Druguin, J. chim. phys., 8, 489 (1910).
3. F. Scheffer, C. Treub, Z. physik. Chem., 81, 308 (1913).
4. А. Топчиев, ЖОХ, 5, 1718 (1935).
5. M. Bodenstein, Z. physik. Chem., 100, 68 (1922).
6. A. Klemenc, J. Rupp, Z. anorg. allg. Chem., 194, 51 (1930).

ХЛОРИСТЫЙ НИТРОЗИЛ (НИТРОЗИЛХЛОРИД)

Хлористый нитрозил NOCl — газ лимонно-желтого до красного цвета с удушающим запахом, напоминающим запах хлора. Молекулярный вес 65,46. Темп. кип. — $-5,8^{\circ}\text{C}$; темп. пл. — $-61,5^{\circ}\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,30. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,9919 г.

Хлористый нитрозил очень устойчив к действию высоких температур, заметная диссоциация его начинается лишь при температуре выше 700 °С. При действии света хлористый нитрозил частично разлагается на окись азота и хлор. Фотохимический распад хлористого нитрозила при облучении светом с длиной волны 4400—5200 Å в течение 10 мин составляет 10%.

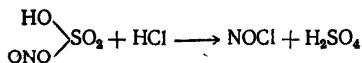
Давление паров хлористого нитрозила в зависимости от температуры:

Температура, °С	—60	—50	—40	—30	—20	—10	0	+10
Давление, мм рт. ст. . . .	180	210	280	360	470	660	890	1420

Хлористый нитрозил сильно ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена.

Взаимодействие нитрозилсерной кислоты и хлористого водорода¹⁻⁵

При взаимодействии нитрозилсерной кислоты и хлористого водорода при обычной температуре образуется хлористый нитрозил:



Основной примесью в газе является хлористый водород. Вследствие низкой температуры кипения хлористого водорода хлористый нитрозил может быть легко освобожден от него методом фракционированной дистилляции.

Этот метод получения хлористого нитрозила наиболее удобен.

Реактивы

Азотная кислота, х. ч., концентрированная (дымящая).

Двуокись серы, газообразная из баллона, или получения, как указано на стр. 156.

Серная кислота, х. ч., концентрированная.

Двуокись азота (получение, см. на стр. 197).

Соляная кислота, х. ч., концентрированная.

Хлорид кальция, плавленный.

Едкий натр, х. ч., 40%-ный раствор.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возгоняемая в токе кислорода (см. стр. 48).

Нитрозилсерная кислота. Нитрозилсерную кислоту можно готовить двумя способами.

По первому способу эту кислоту готовят из азотной кислоты и двуокиси серы. В круглодонную реакционную колбу емкостью 3 л, снабженную при-

шлифованной пробкой, в которую впаяны капельная воронка и две трубки (длинная трубка, доходящая почти до дна колбы, служащая для подвода газа, и короткая выходная трубка), помещают 1,5 л концентрированной азотной кислоты. Колбу с азотной кислотой охлаждают в бане со смесью льда и воды до 0°C и, не прекращая охлаждения, медленно пропускают через кислоту поток чистой двуокиси серы, предварительно высушенной посредством пропускания через три последовательно включенные склянки с концентрированной серной кислотой. Через некоторое время начинается выделение кристаллов нитрозилсерной кислоты. После того как содержимое колбы примет лимонно-желтую окраску или полностью обесцветится, продолжают пропускать двуокись серы через колбу еще в течение 3 ч; при этом в склянке, кроме кристаллов нитрозилсерной кислоты, остается еще некоторое количество жидкости. К смеси в колбе приливают через капельную воронку около 200 мл концентрированной серной кислоты и нагревают колбу на кипящей водяной бане до 100°C , одновременно пропуская через колбу до полного удаления окислов азота и паров азотной кислоты сильный поток воздуха. Воздух предварительно высушивают, пропуская через две промывные склянки с концентрированной серной кислотой и через колонку с плавленным хлоридом кальция.

По другому способу нитрозилсерную кислоту готовят из серной кислоты и двуокиси азота. Через концентрированную серную кислоту, помещенную в колбу, пропускают поток газообразной двуокиси азота, предварительно высушенной в колонке с плавленным хлоридом кальция. Через несколько часов в колбе появляются кристаллы нитрозилсерной кислоты, после чего пропускание двуокиси азота прекращают, так как нитрозилсерная кислота в полужидком состоянии более удобна для дальнейшей работы, чем кристаллическая.

Хлористый водород, газообразный. Равномерный поток хлористого водорода получают, приливая по каплям концентрированную серную кислоту к концентрированной соляной кислоте, содержащейся в реакционной колбе (см. рис. 2а, стр. 13) емкостью 3 л. Полученный хлористый водород высушивают, пропуская его через три последовательно соединенные промывные склянки с концентрированной серной кислотой.

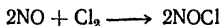
Получение. Реакционную колбу, содержащую нитрозилсерную кислоту, полученную по одному из описанных выше способов, соединяют с двумя конденсаторами, охлаждаемыми в сосудах Дьюара смесью твердой углекислоты и ацетона до температуры от -20 до -25°C . Соединения между колбой и конденсаторами должны быть шлифованными.

Пропускают через колбу с умеренной скоростью (5—6 л/ч) поток сухого газообразного хлористого водорода. Выделяющийся в виде красноватых паров хлористый нитрозил конденсируют. После того как сконденсируется достаточное количество хлористого нитрозила, конденсаторы отъединяют и, соединив отдельно каждый с вакуумным насосом, откачивают газ над жидким продуктом. Затем испаряют хлористый нитрозил до тех пор, пока не останется $\frac{2}{3}$ его первоначального объема, и закрывают трубки конденсаторов шлифованными колпачками.

Для более тщательной очистки полученный хлористый нитрозил подвергают фракционной дистилляции.

Взаимодействие окиси азота и хлора^{2, 4, 6-9}

Окись азота и хлор легко взаимодействуют даже при низких температурах (в пределах от -55 до -60°C) с образованием хлористого нитрозила:



Полученный при этих температурах в сконденсированном состоянии хлористый нитрозил может содержать примесь хлора и хлористого нитрила NO_2Cl .

Для удаления примеси хлора хлористый нитрозил дополнительно обрабатывают окисью азота при нагревании до 150°C .

Хлористый нитрозил сильно ядовит! Получение хлористого нитрозила проводят в вытяжном шкафу.

Реактивы

Окись азота (приготовление, см. стр. 191).

Хлор, сжиженный из баллона или газообразный (получение см. стр. 126).

Аппаратура

Реакцию проводят в установке, показанной на рис. 76. Цилиндрический сосуд 1 длиной около 90 см, диаметром 2 см снабжен подводящей трубкой с трехходовым краном I, посредством которого сосуд 1 может быть соединен

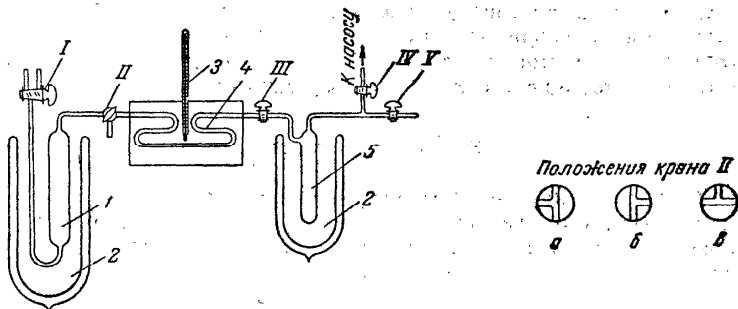


Рис. 76. Схема установки для получения хлористого нитрозила:

1—реакционный сосуд; 2—сосуд Дьюара; 3—термометр; 4—трубка; 5—приемник; I, II—трехходовые краны; III—V—двухходовые краны; а, б, в,—положения крана II.

с источниками окиси азота и хлора. Для дополнительной обработки хлористого нитрозила окисью азота служит трубка 4 из тугоплавкого стекла, изолированная слоем асбеста и нагреваемая с помощью электрической трубчатой печи до 150°C . Газообразный хлористый нитрозил, поступающий из трубки 4, конденсируется в приемнике 5, помещенном в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью.

Все детали установки изготовляют из стекла и спаивают между собой или снабжают пришлифованными соединениями; в установке не допустимы соединения посредством резиновых трубок.

Получение. Пропускают через реакционный сосуд *1* (см. рис. 76) поток газообразного хлора для удаления из него воздуха; при этом трехходовой кран *II* ставят в положение *a* и сосуд *1* соединяют со сбросной линией, находящейся в вытяжном шкафу. Затем в сосуде *1* конденсируют хлор (кран *II* в положении *б*), поместив для этого сосуд *1* в сосуд Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона при температуре в пределах от -55 до -60°C . После этого в сосуд *1* впускают с небольшой скоростью окись азота (кран *II* в положении *в*). Поглощение окиси азота происходит равномерно, причем сразу же начинается образование хлористого нитрозила и сконденсированный хлор окрашивается в красный цвет. Когда поглощение окиси азота заканчивается (после откачивания вакуум-насосом газа, находящегося в сосуде *1* над хлористым нитрозилем, не наблюдается дальнейшего поглощения окиси азота), полученный продукт испаряют в нагретую до 150°C трубку *4*, пропуская одновременно через сосуд *1* и трубку *4* поток окиси азота. Газообразный хлористый нитрозил, выходящий из трубки, конденсируется в приемнике-конденсаторе *5*, охлаждаемом в сосуде Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона до температуры около -80°C . После того как весь хлористый нитрозил сконденсируется в сосуде *5*, откачивают с помощью вакуум-насоса окись азота и хлористый нитрил, находящиеся над твердым продуктом.

Испытание чистоты

Для испытания чистоты хлористого нитрозила определяют температуру его плавления или температуру кипения. Последнюю определяют методом измерения давления паров жидкой фазы.

Хранение

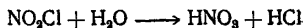
Хлористый нитрозил очень агрессивен. Его можно сохранять только в стеклянных сосудах с пришлифованными пробками или в запаянных стеклянных ампулах при охлаждении до температуры около -10°C . Для смазывания пробок и шлифов применяют кислотоупорную фторированную смазку. Во избежание фотохимического разложения хлористый нитрозил рекомендуется хранить в темном месте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические синтезы, Сборник II, Издательский центр, 1951.
2. A. Scott, C. Johnston, J. phys. Chem., 33, 1975 (1929).
3. C. Whittaker, F. Lundstrom, A. Merz, Ind. Eng. Chem., 23, № 12, 1411 (1931).
4. W. Tilden, J. Chem. Soc., 27, 630 (1874).
5. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательский центр, 1956.
6. M. Trautz, W. Gerwig, Z. anorg. allg. Chem., 134, 409 (1934).
7. E. Wourtsel, J. chim. phys., 11, 243 (1913).
8. H. Taylor, J. phys. Chem., 31, 374 (1927).
9. J. Perret, F. Perrot, Compt. rend., 193, 937 (1931).

ХЛОРИСТЫЙ НИТРИЛ (НИТРИЛХЛОРИД)

Хлористый нитрил NO_2Cl — бесцветный газ. Молекулярный вес 81,46. Молярный объем 22,57 л. Темп. кип. -15°C ; темп. пл. -145°C . Плотность по воздуху при 0° (си 760 мм рт. ст. 2,8. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,602 г. Относительная плотность жидкого хлористого нитрила 1,37 при 0°C , 1,33 при 16°C . При действии воды хлористый нитрил разлагается с образованием азотной и соляной кислот:



В воде при 0°C он растворяется с появлением темно-зеленой окраски.

При нагревании до 100°C начинается заметное разложение хлористого нитрила, при 170°C он практически полностью разлагается на NO_2 и Cl_2 .

Давление паров жидкого хлористого нитрила² в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	-80,5	-68,4	-64,0	-54,6	-51,5
Давление, мм рт. ст.	16,1	42,6	59,0	115,7	140,7
Температура, $^\circ\text{C}$	-44,1	-40,9	-36,1	-29,6	-19,5
Давление, мм рт. ст.	213,3	247,3	319,8	418,0	648,7

Окисление хлористого нитрозила озоном¹⁻⁵

Хлористый нитрозил окисляют озоном:



Полученный газ конденсируют при температуре жидкого воздуха и откачивают несконденсированные газы (избыток озона, кислород). При этом получают белую кристаллическую массу,

которая при испарении дает бесцветный хлористый нитрил. В большинстве случаев дополнительная очистка полученного газа излишня.

Реактивы

Хлористый нитрозил, чистый (приготовление, см. стр. 203).

Озон, чистый (приготовление, см. стр. 107).

Аппаратура

Установка для получения хлористого нитрила показана на рис. 77. Сосуд 1 емкостью 2 л, спаянный с ловушкой, содержит газообразный хлористый нитрозил. Для окисления хлористого нитрозила из сосуда 2 в сосуд 1 подается озон. Образующийся хлористый нитрил конденсируется в ловушке сосуда 1 при охлаждении жидким воздухом. Несконденсированные газы откачивают насосом через кран IV. За ходом реакции следят, наблюдая изменение давления по манометру 3.

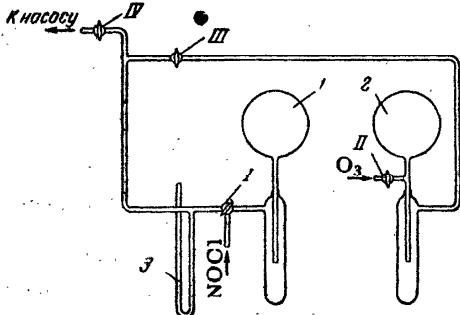


Рис. 77. Схема установки для получения хлористого нитрила окислением хлористого нитрозила озоном:

1 — сосуд с хлористым нитрозилем; 2 — сосуд с озоном;
3 — манометр; I—IV — краны.

Для смазывания кранов в установке нельзя применять вазелин или ла-
нолин, так как это может привести к побочным реакциям и взрыву. Для
этой цели может быть использована только фторированная углеводородная
смазка. Можно также заменить краны латунными вентилями.

Получение. В сосуд 2 через кран II впускают озон и, поме-
стив ловушку в сосуд Дьюара, с жидким воздухом, конденси-
руют в ней озон (кран III закрыт). Затем эвакуируют сосуд 1
(краны I и IV открыты) и через кран I впускают в сосуд 1
хлористый нитрозил до давления 100—200 мм рт. ст. Закры-
вают краны I, IV и откачивают остаток хлористого нитрозила
из соединительных трубок между кранами I, III, IV. Затем
медленно испаряют озон из сосуда 2 в сосуд 1 до тех пор,
пока полностью не исчезнет желто-коричневая окраска хлори-

стого нитрозила, что указывает на полное его окисление. Обычно желтая окраска газовой смеси исчезает после того, как давление в колбе, наблюдаемое по манометру 3, увеличится в два раза по сравнению с первоначальным давлением хлористого нитрозила.

Образующийся хлористый нитрозил конденсируется в ловушке сосуда 1, охлаждаемой смесью твердой углекислоты и ацетона. Повторяя описанную операцию окисления хлористого нитрозила озоном, можно собрать в конденсационной части сосуда 1 необходимое количество хлористого нитрила. По окончании получения газа откачивают с помощью насоса избыточный озон и кислород, образовавшийся при реакции. В конденсаторе сосуда 1 остается прозрачный бесцветный сжиженный хлористый нитрил, который может очень длительное время сохраняться в этом сосуде при охлаждении смесью твердой углекислоты и ацетона или может быть переведен в другой сосуд.

Взаимодействие азотной и хлорсульфоновой кислот⁶

Азотная кислота взаимодействует с хлорсульфоновой кислотой при охлаждении с выделением хлористого нитрила:



Применяемая азотная кислота должна быть почти безводной и не должна содержать окислов азота. В присутствии воды и окислов азота образуется примесь хлористого нитрозила, окрашивающего газ в красноватый цвет.

Реактивы

Азотная кислота, безводная. Безводную азотную кислоту получают при действии концентрированной серной кислоты ($d_{4}^{20} = 1,84$) на сухой химически чистый нитрат калия. Образующуюся азотную кислоту, во избежание термического разложения, отгоняют при пониженном давлении.

Схема установки для получения безводной азотной кислоты показана на рис. 78. Все соединения в установке должны быть выполнены посредством шлифов. Для смазывания шлифов применяют кислотоупорную смазку.

В реакционную колбу 2 емкостью 2—2,5 л вносят 425 г мелкокристаллического высушенного нитрата калия и приливают 750 мл концентрированной серной кислоты, предварительно охлажденной сухим льдом до начала выделения кристаллов. Реакционную колбу помещают в баню с холодной водой, соединяют ее с остальными частями установки и включают вакуум-насос. После того как остаточное давление в установке снизится до 5—6 мм рт. ст., приемник 5 погружают в сосуд Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона (температура около -80°C), а воду в водяной бане медленно нагревают до температуры $35-38^\circ\text{C}$. Образующаяся азотная кислота перегоняется и конденсируется в приемнике 5. В течение всего времени отгонки

температура водяной бани не должна превышать $35-38^{\circ}\text{C}$; остаточное давление в приборе (контролируемое по ртутному манометру 8) должно поддерживаться около 5 мм рт. ст.

Хлорсульфоновая кислота, чистая.

Пятиокись фосфора, чистая.

Серная кислота, ч. д. а. концентрированная.

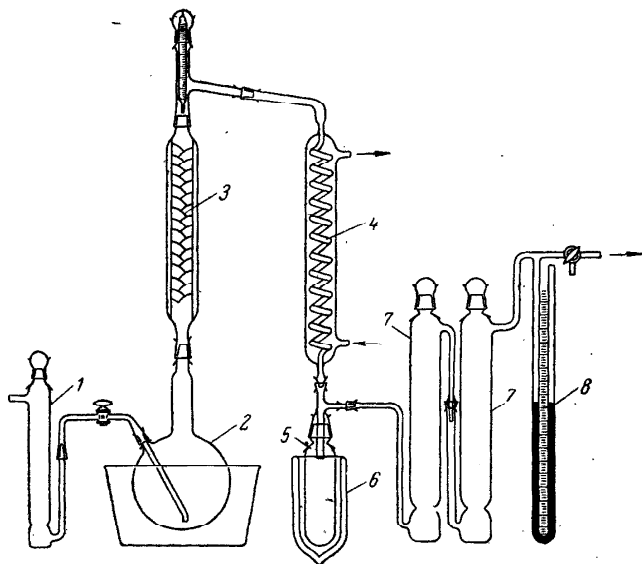


Рис. 78. Схема установки для получения безводной азотной кислоты:

1, 7—колонки с плавленным едким кали; 2—реакционная колба; 3—лочный дефлегматор; 4—холодильник; 5—приемник; 6—сосуд Дьюара с охлаждающей смесью; 8—ртутный манометр.

Аппаратура

Схема установки для получения хлористого нитрила представлена на рис. 79. Сосуд 1 с концентрированной азотной кислотой соединен с сосудом 2, содержащим хлорсульфоновую кислоту. Выделяющийся при реакции хлористый нитрид проходит через промывные склянки 3 и 4, также содержащие хлорсульфоновую кислоту, и конденсируется в сосуде 5, охлаждаемом жидким воздухом.

Для дальнейшей очистки сконденсированный хлористый нитрил подвергают фракционированной дистилляции, собирая наиболее чистую среднюю фракцию в конденсаторе 7, а начальную и конечную фракции в конденсаторах 6 и 8.

Получение. Сначала в прибор вносят 75 мл хлорсульфоновой кислоты, при этом в сосуд 2 помещают 30 мл, в промывные склянки 3 и 4 — по 20 мл и в сосуд 5 — около 5 мл кислоты.

Для внесения хлорсульфоновой кислоты используют трубки 10, 11, 14, которые после наполнения соответствующих сосудов запаивают; трубку 9 также запаивают. После наполнения сосудов установку эвакуируют, одновременно охлаждая конденсатор 8 жидким воздухом; при откачивании установки хлорсульфоновая кислота освобождается от растворенного в ней хлористого водорода. После этого в установку впускают сухой воздух, открывают трубку 9 и наполняют сосуд 1 смесью из 50 мл концентрированной азотной кислоты, 1 г пятиокиси фосфора и 2 мл концентрированной серной кислоты; трубку 9 запаивают. Все сосуды (с азотной кислотой и хлорсульфоновой кислотой) охлаждают до -80°C и еще раз эвакуируют установку. Затем закрывают кран 1, а капилляр 12 запаивают.

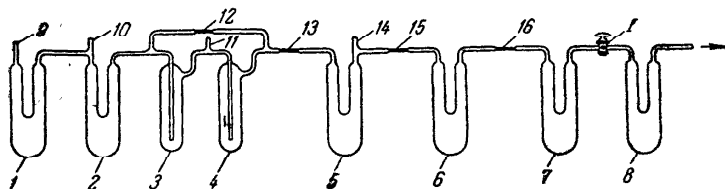


Рис. 79. Схема установки для получения хлористого нитрила при взаимодействии азотной и хлорсульфоновой кислот:

1 — сосуд с азотной кислотой; 2 — сосуд с хлорсульфоновой кислотой; 3, 4 — промывные склянки с хлорсульфоновой кислотой; 5—8—конденсаторы; 9, 10, 11, 14 — трубки для внесения реагентов; 12, 13, 15, 16—капиллярные сужения; 1—кран.

Подготовив таким образом установку, приступают к проведению реакции. Сосуды 2, 3, 4 и 5 погружают в бани с различной температурой: сосуд 2 при -20°C , промывные склянки 3 и 4 при -30°C и -50°C соответственно, сосуд 5 охлаждают жидким воздухом. Охлаждающую баню, в которую сначала погружают сосуд 1, удаляют. Как только находящаяся в сосуде 1 азотная кислота нагреется до комнатной температуры, она перегоняется с умеренной скоростью в сосуд 2 с хлорсульфоновой кислотой, при этом начинается выделение хлористого нитрила. Ход реакции можно наблюдать по прохождению энергичного потока газа через жидкость в промывных склянках 3 и 4. Приблизительно через 3 ч находящаяся в реакционном сосуде 2 хлорсульфоновая кислота делается вязкой и сильно преломляет свет. Когда это становится заметным, процесс прерывают и запаивают капилляр 13 между промывной склянкой 4 и сосудом 5. Затем хлористый нитрил перегоняют последовательно из сосуда 5 в конденсатор 6 и из конденсатора 6 в конденсатор 7, причем предварительный погон собирают в

конденсаторе 8, а остаток — в конденсаторе 6. При перегонке конденсатор с хлористым нитрилом помещают в баню при температуре до -75°C , а приемник охлаждают жидким воздухом.

Испытание чистоты

Чистота хлористого нитрила может быть испытана по методу измерения давления паров жидкой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
2. H. Schumacher, G. Sprenger, Z. anorg. allg. Chem., 182, 139 (1929).
3. H. Schumacher, G. Sprenger, Z. physik. Chem., 12B, 115 (1931).
4. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательство, 1956.
5. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1960.
6. F. Seel, J. Nógrádi, Z. anorg. allg. Chem., 269, 188 (1952).

ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД (ФОСФИН)

Фосфористый водород PH_3 — бесцветный газ с неприятным запахом («гнилой рыбы»). Молекулярный вес 34,00. Молярный объем 22,25 л. Темп. кип. $-87,5^{\circ}\text{C}$; темп. пл. $-132,5^{\circ}\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,183. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,530 г. Плотность в сжиженном состоянии при температуре кипения $0,745 \text{ г/см}^3$.

При нагревании фосфористый водород разлагается на элементы. Температура воспламенения фосфористого водорода в присутствии воздуха 149°C . При очень незначительном содержании примеси жидкого фосфористого водорода P_2H_4 в присутствии воздуха или кислорода газ самовоспламеняется даже при низких температурах (около -40°C).

В 1 объеме воды при 17°C растворяется 0,26 объема фосфористого водорода.

Давление насыщенных паров жидкого фосфористого водорода в зависимости от температуры:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	—129,4	—125,0	—118,8	—109,4	—98,3	—87,5
Давление, мм рт. ст.	40	60	100	200	400	760

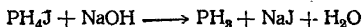
Плотность жидкого фосфористого водорода:

Температура, °C . . .	—107	—101	—97	—91	—87	—81	—79
Плотность, г/см ³ . .	0,761	0,756	0,753	0,748	0,745	0,740	0,739

Фосфористый водород очень ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,0003 мг/л.

Разложение иодида фосфония едким натром¹⁻⁴

Иодид фосфония при действии раствора щелочи разлагается с выделением фосфористого водорода:



Примесями в газе являются жидкий фосфористый водород P_2H_4 (темп. пл. —99°C, темп. кип. +52°C), самовоспламеняющийся на воздухе уже при обычных температурах, а также водород и водяные пары.

Реактивы

Едкий натр, х. ч. или ч. д. а., 30%-ный раствор и плавленный.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Сероуглерод, высушенный и перегнанный.

Иод кристаллический, ч. д. а.

Двуокись углерода, сжиженная, из баллона.

Азот, сжатый из баллона.

Фосфор белый. Продажный белый фосфор при хранении часто покрывается темным порошкообразным слоем. Для очистки* фосфора его выдерживают в течение суток в 5%-ном растворе азотной кислоты и затем промывают дистиллированной водой.

Если при длительном хранении белый фосфор превращается в желтый, его расплавляют под раствором бихромата калия (3,5 вес. ч. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 3,5 вес. ч. концентрированной серной кислоты в 100 вес. ч. воды). На 100 вес. ч. фосфора берут 100 вес. ч. раствора бихромата калия.

Работа с белым фосфором требует большой тщательности и принятия ряда мер предосторожности. Так как белый фосфор легко самовоспламеняется при обычной температуре, во избежание ожогов запрещается прикасаться к фосфору руками. Кусочки фосфора следует брать металлическими щипцами или пинцетом; кроме того, при работе с фосфором необходимо защищать руки резиновыми перчатками. Белый фосфор хранят в стеклянных банках с водой, помещаемых, в свою очередь, в железные бачки с водой.

Вследствие ядовитости белого фосфора (предельно допустимая концентрация паров фосфора в воздухе 0,00003 мг/л) все работы с ним проводят в вытяжном шкафу.

Иодид фосфония. Для получения** иодида фосфония применяют прибор, показанный на рис. 80. В реторту I с тубусом, из которой предварительно вы-

* Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы Госхимиздат, 1955.

** L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, 1, 1937, стр. 213; Неорганические синтезы, сборник II, Издательский, 1951.

тесняют воздух пропусканьем потока сухой двуокиси углерода (высушивание над плавленым хлоридом кальция и пятиокисью фосфора), вносят приблизительно 100 мл чистого высушенного и перегнанного сероуглерода и 100 г белого фосфора. После растворения фосфора реторту охлаждают, поместив ее в баню со льдом, и при охлаждении прибавляют постепенно, небольшими порциями, 175 г иода. Присоединяют к реторте холодильник и отгоняют сероуглерод, нагревая реторту на водяной бане (температура кипения сероуглерода $46,2^{\circ}\text{C}$). Отгонку сероуглерода необходимо проводить под тягой, так как пары сероуглерода ядовиты и взрывоопасны. Для полного удаления сероуглерода через реторту пропускают ток высушенной двуокиси углерода, одновременно слабо нагревая реторту. Затем реторту охлаждают и присоединяют к ней предохранительные склянки 5, 6, из которых первая — пустая, а вторая содержит воду. После этого в реторту 1 приливают из капельной

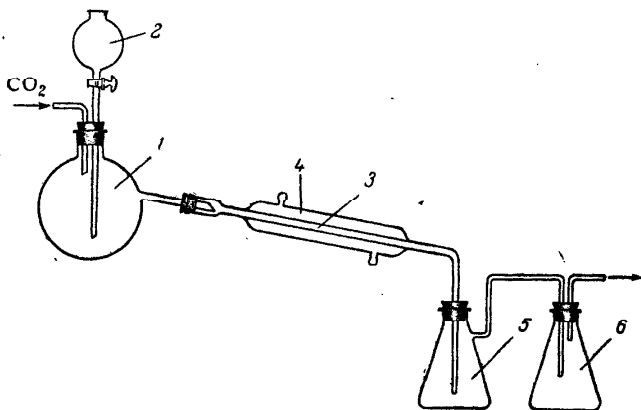


Рис. 80. Схема прибора для получения иодида фосфония:

1—реторта с тубусом; 2—капельная воронка; 3—трубка (диаметр 2 см, длина 60 см); 4—муфта (диаметр 4 см, длина 50 см); 5—буферная склянка; 6—колба с водой.

воронки 2 с оттянутым концом 50 мл воды. Воду приливают медленно, небольшими порциями, во избежание слишком бурного протекания реакции. Образующийся иодид фосфония затвердевает внутри колбы; некоторая часть его возгоняется и оседает в трубке. При реакции выделяется небольшое количество иодистого водорода, который поглощается водой в колбе 6. После внесения всего количества воды реторту погружают в баню с кипящей водой и полностью возгоняют иодид фосфония в трубку 3 (температура возгонки иодида фосфония около 60°C); для ускорения возгонки через установку пропускают медленный поток высушенной двуокиси углерода (из баллона).

Как только весь иодид фосфония переведен из реторты в трубку 3, удаляют реторту и склянки 5, 6. Верхний конец трубки 3 соединяют с вентилем баллона с двуокисью углерода; нижний конец с помощью резиновой пробки укрепляют в горле склянки или конической колбы, в другое отверстие этой же пробки вставляют трубку для отвода двуокиси углерода. Трубку 3 наклоняют под углом в 30° так, чтобы укрепленная на ней колба для соби-

рания возогнанного иодида фосфония находилась выше входного конца трубки. Затем колбу помещают в баню со льдом, а через муфту 4 пропускают нагретую до 80 °С воду; одновременно через трубку с иодидом фосфония медленно пропускают поток высушенной двуокиси углерода. Иодид фосфония возгоняется и собирается в колбе в виде белых кристаллов.

Иодид фосфония легко диссоциирует на фосфористый и нодистый водород при нагревании или увлажнении. При быстром нагревании на воздухе соль детонирует. Вследствие указанных причин иодид фосфония рекомендуется хранить в запаянных сосудах (ампулах, трубках и т. д.).

Аппаратура

Схема установки для получения фосфористого водорода показана на рис. 81. Из реакционной колбы 1 газ поступает для высушивания в U-образную трубку 4, содержащую плавленый едкий натр в виде кусочков или таблеток, и далее в трубку 5 с пятиокисью фосфора. Высушенный газ конденсируется в сосуде 6.

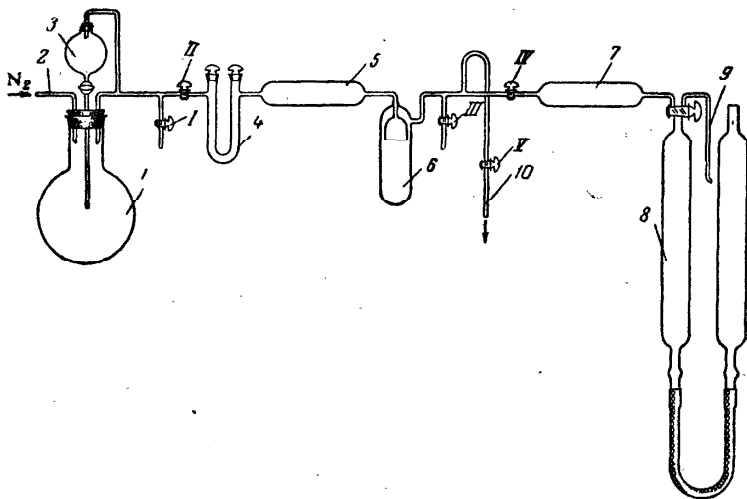


Рис. 81. Прибор для получения фосфористого водорода:

1—реакционная колба; 2—трубка для входа азота; 3—капельная воронка; 4—трубка с плавленым едким натром; 5, 7—трубки с пятиокисью фосфора; 6—конденсатор; 8—сосуд для хранения газа; 9—трубка для отбора контрольных проб газа; 10—трубка для выхода азота; I—V—краны.

Для дальнейшей очистки газа служит прибор для фракционированной дистилляции под вакуумом (рис. 82).

Получение. Необходимое количество иодида фосфония быстро вносят в реакционную колбу 1 (см. рис. 81); в капельную воронку наливают 30%-ный раствор едкого натра. Закрывают кран II и при открытом кране I пропускают через колбу

поток азота (предварительно высушенного в колонках с хлоридом кальция и пятиокисью фосфора) до вытеснения воздуха. Правую часть прибора (от крана *II*) эвакуируют с помощью высоковакуумного насоса. Затем в колбу *1* наливают из капельной воронки 30%-ный раствор едкого натра. Выделяющийся фосфин выпускают в течение непродолжительного времени через кран *I* в сбросную линию, а затем закрывают кран *I*, открывают кран *II* и погружают конденсационный сосуд *6* в сосуд Дьюара с жидким воздухом. После того как выделение газа прекращается, кран *II* закрывают и откачивают несконденсированные газы (водород и воздух) через кран *III*. Затем газ испаряют из конденсатора *6* и после дополнительного высушивания в трубке *7* переводят в резервуар *8* для хранения.

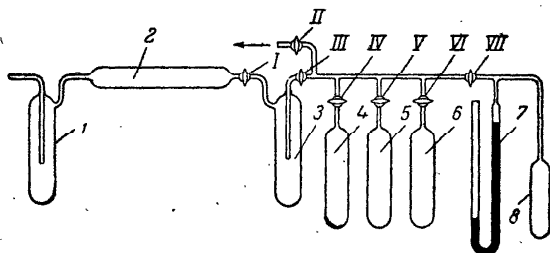


Рис. 82. Схема установки для фракционированной перегонки фосфористого водорода:

1—конденсатор со сконденсированным газом; *2*—трубка с P_2O_5 ; *3, 4, 5, 6*—конденсаторы; *7*—манометр; *8*—сосуд для измерения давления пара жидкой фазы; *I–VII*—краны.

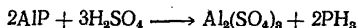
Для получения фосфина высокой чистоты приготовленный препарат переводят в прибор для фракционированной дистилляции под вакуумом (см. рис. 82) и эвакуируют прибор (остаточное давление $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.).

Конденсационный сосуд *1*, содержащий сконденсированный фосфин, помещают в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью из твердой углекислоты и ацетона; конденсатор *3* помещают в сосуд Дьюара с жидким воздухом и дистиллируют фосфин через трубку *2* с пятиокисью фосфора в конденсатор *3*; при этом все краны, кроме крана *I*, закрыты. Затем закрывают кран *I* и разделяют фосфин на фракции посредством дистилляции из конденсатора *3*, помещенного в баню с температурой -125°C , в конденсаторы *4, 5, 6*; охлаждаемые жидким воздухом. Небольшую первую фракцию отбрасывают и конденсируют приблизительно одну треть всего материала в сосуде *4*. Среднюю

фракцию конденсируют в сосуде 5. Если необходимо, ее подвергают дальнейшей фракционированной дистилляции, отбрасывая первую фракцию и собирая среднюю фракцию в конденсаторе 6. Остаточные фракции собирают в конденсаторе 4.

Разложение фосфида алюминия серной кислотой⁴⁻⁹

Фосфид алюминия разлагают разбавленной серной кислотой:



Выделяющийся газ содержит несколько процентов водорода и небольшие примеси двуокиси углерода, воздуха и водяных паров, однако он не содержит примеси самовоспламеняющегося жидкого фосфористого водорода P_2H_4 . В этом заключается преимущество метода разложения фосфида алюминия кислотой перед методом разложения иодида фосфония.

Реактивы

Алюминий, порошок.

Фосфор красный.

Едкое кали, ч. д. а., 30%-ный раствор.

Хлорид кальция, ч. д. а., плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Серная кислота, х. ч., 15%-ный раствор.

Фосфид алюминия. Для приготовления фосфида алюминия в большой железный тигель, закрываемый крышкой, помещают смесь порошкообразного алюминия и красного фосфора, взятых в стехиометрическом соотношении. Тигель должен быть наполнен только до половины, так как реакционная масса сильно вспучивается. С помощью кусочка магниевой ленты зажигают смесь в тигле; реакция между алюминием и фосфором протекает очень энергично. После охлаждения тигля из него удаляют полученную серовато-черную массу, внутри которой содержится фосфид алюминия (желтого цвета). Полученный фосфид алюминия растирают в слабо нагретой фарфоровой ступке и сохраняют в эксикаторе.

Аппаратура

Схема установки здесь не приводится, так как она почти полностью совпадает со схемой установки, представленной на рис. 81.

Для получения газа используют реакционную колбу, снабженную шлифом, в который впаивают капельная воронка и отводящая газ трубка. Колба соединена последовательно с промывной склянкой, содержащей 30%-ный раствор едкого кали (для очистки от двуокиси углерода), и с двумя колонками, наполненными соответственно плавленным хлоридом кальция и пятиокисью фосфора (для высушивания); далее следует конденсатор, в котором полученный газ конденсируется.

Получение. В реакционную колбу вносят фосфид алюминия, в капельную воронку наливают 15%-ный раствор серной кислоты. Установку эвакуируют и затем медленно прибавляют к фосфиду алюминия раствор серной кислоты. Выделяется равно-

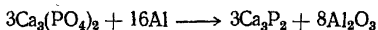
мерный поток газа, конденсируемого в конденсаторе при охлаждении жидким воздухом. Несконденсированные газы откачивают с помощью высоковакуумного насоса и далее поступают так, как описано выше (см. стр. 216).

Примечание. Вместо фосфида алюминия для получения чистого фосфористого водорода можно использовать также фосфид магния или фосфид кальция.

Фосфид магния получают таким же образом, как и фосфид алюминия. Порошкообразный магний прибавляют осторожно, небольшими порциями к красному фосфору и смешивают с ним. После зажигания смеси (с помощью магниевой ленты) получают фосфид магния желтого цвета. Фосфид магния легко разлагается на холоду водой с выделением фосфористого водорода.

Для получения чистого фосфида кальция лучше всего исходить из фосфата кальция реактивной квалификации, предварительно прокаленного и охлажденного в эксикаторе.

Хорошо перемешивают 232 г фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ со 108 г порошка алюминия и помещают в железный тигель для сплавления. Тигель со смесью нагревают приблизительно до 600°C и затем с помощью магниевой ленты зажигают смесь. В этих условиях реакция протекает очень быстро во всей массе смеси:



Полученный препарат, состоящий из фосфида кальция и окиси алюминия, измельчают и сохраняют в эксикаторе.

При приливании воды на холоду фосфид кальция разлагается с выделением фосфористого водорода. Примесям газа, полученного из фосфида кальция, являются водород (около 3%), следы двуокиси углерода и водяные пары.

Как уже упоминалось, газ, полученный методом разложения фосфидов металлов, не содержит примеси жидкого фосфористого водорода P_2H_4 .

Испытание чистоты¹⁰⁻¹³

Чистота препарата устанавливается по отсутствию изменений в давлении паров фракций, полученных при последовательном фракционировании.

Для измерения давления паров отдельных фракций используют установку, показанную на рис. 82. В сосуде 8 конденсируют часть исследуемой фракции и давление паров измеряют ртутным манометром 7.

Хранение

Фосфористый водород можно сохранять над ртутью или в сконденсированном состоянии при низкой температуре.

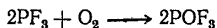
ЛИТЕРАТУРА

1. P. Robertson, J. Fox, E. Hiscocks, Proc. Roy. Soc. (London), 120, 149 (1928).
2. H. Melwill, Proc. Roy. Soc. (London), 138, 374 (1932).

3. A. Stock, F. Henning, E. Kuss, Ber., 54, 1125 (1921).
4. L. Moser, A. Bruckl, Z. anorg. allg. Chem., 121, 73 (1922).
5. H. González-Diácon, Compt. rend., 130, 73 (1900).
6. A. Klemenс, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
7. Руководство по препаративной неорганической химии, под. ред. Г. Брауера, Издательство, 1956.
8. Ван Везер, Фосфор и его соединения, Издательство, 1963.
9. W. White, A. Bushey, Inorganic Syntheses, v. IV, New York, 1953.
10. A. Durrant, T. Pearson, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1934, 731.
11. A. Mills, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1927, 1823.
12. T. Pearson, P. Robertson, J. Chem. Soc., 1922, 652.
13. P. Robinson, A. Scott, J. Chem. Soc., 1932, 972.

ТРЕХФТОРИСТЫЙ ФОСФОР (ТРИФТОРИД ФОСФОРА)

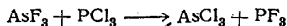
Трехфтористый фосфор PF_3 — бесцветный газ, не имеющий запаха. Сухой чистый трехфтористый фосфор при обычной температуре не действует на стекло и на ртуть. Молекулярный вес 87,97. Молярный объем (вычисленный из плотности пара) 22,51 л. Темп. кип. $-101,8^\circ\text{C}$; темп. пл. $-151,5^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,022. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,9074 г. Плотность жидкого PF_3 при температуре кипения равна 1,6 г/см³. При растворении в воде трехфтористый фосфор медленно разлагается с образованием фосфорной и фтористоводородной кислот. На воздухе не горит, но в смеси с кислородом взрывается, образуя фторокись фосфора (фосфорилфторид):



Трехфтористый фосфор чрезвычайно ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена.

Взаимодействие¹⁻⁸ фторида мышьяка (III) и хлорида фосфора (III)

Фторид мышьяка (III) и хлорид фосфора (III) взаимодействуют при обычной температуре с выделением трехфтористого фосфора:



Примесями в газе являются пары хлорида и фторида мышьяка (III); для очистки трехфтористый фосфор конденсируют и подвергают фракционной дистилляции.

Реактивы

Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 , ч. д. а.

Фторид кальция, чистый, не содержащий карбонатов.

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_{4^\circ} = 1,84$).

Хлорид фосфора (III), реактивный.

Фторид мышьяка (III). Для получения фторида мышьяка может быть использован прибор, описанный при получении фтористого водорода. Можно применять также аппаратуру из стекла. Приготавливают тщательно перемешанную смесь из равных частей фторида кальция и мышьяковистого ангидрида. При работе с мышьяком следует соблюдать осторожность вследствие его сильной ядовитости!

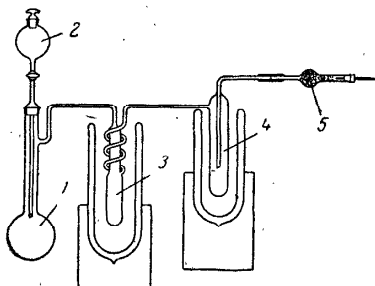


Рис. 83. Схема прибора для получения трехфтористого фосфора:

1 — реакционная колба; 2 — капельная воронка; 3, 4 — конденсаторы; 5 — трубка с пятиокисью фосфора.

Фторид мышьяка представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость с темп. кип. 63°C . Для длительного хранения AsF_3 необходимо пользоваться сосудами из платины, поэтому более удобно готовить его непосредственно перед применением.

Аппаратура

Для получения трехфтористого фосфора применяют прибор, показанный на рис. 83. Прибор должен быть предварительно очень тщательно высушен, так как в присутствии влаги образующийся трехфтористый фосфор разлагается и выделяет фтористый водород, загрязняющий получаемый газ и разъедающий стекло прибора. Все части прибора спаяны между собой. Для смазывания кранов при работе с трехфтористым фосфором используют фторированную смазку.

Получение. Работу необходимо проводить в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой. Следует помнить, что трехфтористый фосфор не имеет цвета и запаха и утечка его из аппаратуры может быть не замечена, поэтому при получении газа и при работе с ним необходимо соблюдать чрезвычайную осторожность и тщательность.

Фторид мышьяка вносят в капельную воронку 2 прибора и медленно, по каплям, приливают его к чистому хлориду фосфора, находящемуся в колбе 1. Реакция протекает при комнатной температуре. Выделяющийся газообразный трехфтористый фосфор вместе с парами фторида и хлорида мышьяка (III) поступает сначала в приемник 3, погруженный в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью из твердой углекислоты и ацетона (температура смеси поддерживается около -50°C). В этом приемнике конденсируются пары AsCl_3 и AsF_3 , после чего газ поступает в приемник 4, охлаждаемый жидким воздухом, где конденсируется трехфтористый фосфор.

Полученный трехфтористый фосфор может содержать небольшую примесь AsCl_3 и AsF_3 . Для дополнительной очистки откачивают несконденсированный газ и проводят фракционную дистилляцию.

Взаимодействие^{3, 5, 6, 9} фторида цинка и хлорида фосфора (III)

Этот метод по принципу и методике получения газа сходен с описанным выше методом. Поэтому здесь лишь указаны необходимые реактивы и приведено описание метода получения исходного фторида цинка.

Реактивы

Хлорид фосфора (III), реактивный.

Карбонат цинка, чистый.

Фтористоводородная кислота, ч. д. а.

Фторид цинка. Карбонат цинка вносят в нагретый раствор плавиковой кислоты. Вначале карбонат цинка растворяется, а затем начинается выделение фторида цинка в виде небольших непрозрачных белых кристаллов. Не отфильтровывая выделившиеся кристаллы, раствор упаривают на плитке и затем полученный остаток высушивают при 300°C .

Кристаллы фторида цинка, полученные при растворении карбоната цинка в плавиковой кислоте, нельзя отфильтровывать из холодного раствора, так как при этом получается кристаллическая соль, содержащая четыре молекулы кристаллизационной воды $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие фторида свинца и фосфида меди^{1-3, 5-8, 10, 11}

Нагревают смесь фторида свинца и фосфида меди до слабого красного каления.

Выделяющийся газ содержит примесь фтористого водорода и пятифтористого фосфора PF_5 . После очистки и высушивания трехфтористый фосфор конденсируют и подвергают фракционной перегонке (в случае необходимости получения очень чистого газа).

Реактивы

Фосфор белый.

Медь, металлическая, чистая в виде медных стружек. Стружки предварительно очищают, обрабатывая их сначала ацетоном или другим органическим растворителем, затем последовательно азотной кислотой и водой. Обезжиренные, промытые медные стружки высушивают.

Фтористоводородная кислота (плавиковая), ч. д. а.

Карбонат свинца, ч. д. а.

Азот, газообразный, из баллона.

Фосфид меди. Препарат получают при действии паров фосфора на медные стружки при температуре слабого красного каления.

Применяемый прибор состоит из небольшой стеклянной колбы, содержащей белый фосфор, к которой присоединена стеклянная трубка с медными стружками, нагреваемая в трубчатой печи до температуры около 800 °С. В колбе предварительно высушенные кусочки фосфора перемешивают с некоторым количеством расплавленного хлорида кальция, который отнимает от расплавленного фосфора остатки влаги. Необходимо тщательное высушивание прибора и применяемого фосфора.

Нагревают трубку с медью до 700—800 °С, колбу с фосфором нагревают до начала выделения паров фосфора. После того как весь фосфор израсходуется, в колбу вводят новое количество его в виде небольших кусочков. Описанную обработку проводят до тех пор, пока вся медь в трубке не перейдет в фосфид. Затем охлаждают трубку, пропуская через нее ток азота. Полученные твердые куски фосфида меди разбивают; если в них имеются кусочки металлической меди, не вступившей в реакцию, их отделяют.

Фосфид меди следует сохранять в плотно закрытой склянке с пришлифованной пробкой в отсутствие влаги и воздуха.

Фторид свинца. В раствор плавиковой кислоты, находящийся в платиновой чашке, вносят карбонат свинца. Полученный раствор оставляют стоять 24 ч на водяной бане, затем выпаривают и остаток высушивают на песчаной бане, раздробляют и повторяют обработку плавиковой кислотой еще раз. Избыток плавиковой кислоты сливают и остаток выпаривают досуха; для разрушения фторгидратов свинца полученный препарат быстро нагревают до плавления (темпл. пл. фторида свинца 824 °С). После охлаждения образуется стекловидная масса, которую еще в теплом виде разбивают на куски в железной ступке и сохраняют в эксикаторе.

Аппаратура

Для получения трехфтористого фосфора применяют реакционную трубку из латуни диаметром 2 см, длиной 25 см. Нижний конец трубки закрыт, а верхний конец соединен посредством муфты из резиновой трубки со свинцовой или медной трубкой, служащей для отвода газа. Остальная часть аппаратуры, применяемая для конденсации газа, может быть изготовлена из стекла (см. рис. 82, стр. 216). Следует обратить особое внимание на высушивание аппаратуры перед получением газа.

Получение. Перемешивают равные по массе части сухого фторида свинца и фосфида меди и смесь помещают в реакционную трубку. Нагревают трубку до слабого красного каления (приблизительно 800 °С); при этом начинается реакция между фосфидом меди и фторидом свинца и выделяется газообразный трехфтористый фосфор. Газ конденсируют в сухом приемнике при охлаждении жидким воздухом. Для получения

очень чистого газа проводят фракционную перегонку при низкой температуре, применяя охлаждение жидким воздухом. Для этого приемник соединяют с двумя небольшими конденсаторами и с масляным вакуум-насосом. Систему эвакуируют и первый (по ходу газа) конденсатор охлаждают жидким воздухом; затем открывают кран приемника и перегоняют газ из него в конденсатор, где он конденсируется. Затем охлаждают следующий конденсатор, а температуру первого конденсатора медленно повышают (температуру кипения контролируют с помощью термопары); при этом во втором конденсаторе конденсируется чистый трехфтористый фосфор.

Другие методы получения

Описаны^{4, 12, 13} методы получения трехфтористого фосфора из треххлористого фосфора с применением в качестве фторирующего агента фторида сурьмы (III).

Испытание чистоты

Чистоту газа устанавливают методом сравнения давления паров отдельных фракций сжиженного трехфтористого фосфора при одинаковой температуре. Газ можно считать чистым, если давление паров двух последовательно полученных фракций отличается не более чем на 1 мм рт. ст.

При получении газа методом фторирования хлорида фосфора (III) чистоту газа можно контролировать по отсутствию хлорсодержащих соединений. Газ поглощают раствором щелочи и далее определяют содержание хлора одним из обычных методов^{9, 11}.

Хранение

Трехфтористый фосфор сохраняют над ртутью в хорошо высушенных стеклянных сосудах (газомерах или колбах), а также в стальных баллонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Moissan, Compt. rend., 100, 272 (1885).
2. Н. Moissan, Ann. Chim. phys., [6], 433 (1885).
3. Н. Moissan, Compt. rend., 99, 655 (1884).
4. Н. Booth, A. Bozarth, F. Dutton, J. Am. Chem. Soc., 55, 3890 (1933); 61, 2927 (1939).
5. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920.
6. Фтор и его соединения, под ред. И. Л. Кнунянца и Я. М. Варшавского, т. 1, Издательство, 1953.

7. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956.
8. А. Клеменс, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
9. Н. Moissan, Ann. chim. phys., [6], 19, 286 (1890).
10. Н. Moissan, Compt. rend., 138, 790 (1904).
11. F. Ebel, E. Bretscher, Helv. chim. acta, 12, 455 (1929).
12. G. Tarbutton, E. Egan, S. Frary, J. Am. Chem. Soc., 63, 1782 (1941).
13. A. Wolff, J. Chem. Soc., 1955, 279.

ПЯТИФТОРИСТЫЙ ФОСФОР (ПЕНТАФТОРИД ФОСФОРА)

Пятифтористый фосфор PF_5 — бесцветный газ, сильно дымящий на воздухе, с очень резким неприятным запахом. Газ не горит и не поддерживает горения. Молекулярный вес 125,97. Молярный объем 21,69 л. Темп. кип. $-84,6^\circ\text{C}$, темп. пл. -94°C . Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 4,49. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 5,8056 г.

В сухом состоянии газ устойчив и при комнатной температуре не действует на стекло и на ртуть. Растворяется в воде и разлагается ею, образуя фосфорную кислоту и фтористый водород.

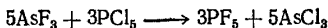
Давление паров твердого и жидкого пятифтористого фосфора в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	-125,7	-119,1	-111,3	-104,7	-99,4
Давление, мм рт. ст.	6,4	17,4	52,7	123,8	232,1
Температура, $^\circ\text{C}$	-95,0	-92,6	-88,2	-86,2	-84,6
Давление, мм рт. ст.	376,7	462,5	612,2	694,6	760,0

Пятифтористый фосфор ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена. Кроме общего токсического действия, он обладает сильным раздражающим действием на дыхательные органы и слизистые оболочки.

Взаимодействие¹⁻⁹ фторида мышьяка (III) и хлорида фосфора (V)

Фторид мышьяка (III) энергично взаимодействует с хлоридом фосфора (V) при комнатной температуре с образованием пятифтористого фосфора и жидкого хлорида мышьяка (III):



Газ содержит примесь паров хлорида и фторида мышьяка (III). Для того чтобы реакция протекала менее бурно и чтобы полученный газ был более чист, реакцию проводят при охлаждении.

Реактивы

Фторид мышьяка (III) (приготовление, см. стр. 220).

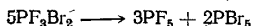
Хлорид фосфора (V), ч. д. а.

Получение. Применяемый прибор и методика получения пятифтористого фосфора такие же, как описано при получении трехфтористого фосфора, за исключением того, что в данном случае вместо жидкого хлорида фосфора (III) используется твердый хлорид фосфора (V).

Конденсацию примесей газа (AsCl_3 и AsF_3) проводят в приемнике, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона при температуре около -70°C , а конденсацию пятифтористого фосфора при температуре жидкого воздуха. Сконденсированный продукт подвергают фракционной дистилляции, как и трехфтористый фосфор.

Взаимодействие трехфтористого фосфора и брома⁷⁻¹¹

Трехфтористый фосфор при реакции с бромом образует дибромтрифторид фосфора PF_3Br_2 , который уже при 15°C разлагается с образованием бромида фосфора (V) и газообразного, пятифтористого фосфора:



Газ содержит примесь паров брома и фторида брома. Этот способ менее удобен, чем способ получения PF_5 из AsF_3 и PCl_5 .

Реактивы

Трехфтористый фосфор, полученный, как описано выше.

Бром, х. ч. или ч. д. а.

Дибромтрифторид фосфора. Газообразный трехфтористый фосфор пропускают через жидкий бром при охлаждении смесью льда и поваренной соли до -15°C . Реакция протекает очень быстро; газ пропускают до исчезновения брома. В результате реакции получают жидкий дибромтрифторид фосфора в виде слабо окрашенной жидкости.

Получение. Приготовленный дибромтрифторид фосфора переводят в колбу для перегонки, соединенную последовательно с двумя конденсаторами, и медленно нагревают колбу, следя за тем, чтобы выделение газа не было слишком бурным. В первом конденсаторе при охлаждении до температуры около -80°C

(смесь твердой уголекислоты и ацетона) конденсируются пары брома, во втором конденсаторе, охлаждаемом жидким воздухом, конденсируется пятифтористый фосфор. Для дальнейшей очистки сконденсированный газ подвергают фракционированной дистилляции в вакууме.

Испытание чистоты

Чистоту газа испытывают методом измерения температуры плавления или давления паров жидкого пятифтористого фосфора.

Хранение

Непродолжительное время чистый сухой газ можно сохранять в стеклянных сосудах над сухой ртутью, однако постепенно стекло разъедается. Газ можно сохранять также в сжатом виде в стальных баллонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Thorpe, Lieb. Ann., 182, 201 (1876); Proc. Roy. Soc. (London), 25, 122 (1877).
2. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920.
3. H. Moissan, Compt. rend., 138, 789 (1904).
4. W. Lange, Ber., 62B, 786, 793 (1929).
5. R. Linke, W. Rohrmann, Z. phys. Chem., 35B, 256 (1937).
6. R. Linke, Z. phys. Chem., 488, 193 (1941).
7. Фтор и его соединения, под ред. И. Л. Кнунянца и Я. М. Варшавского, т. 1, Издательство, 1953.
8. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956.
9. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
10. H. Gutowsky, C. Hoffman, J. Chem. Phys., 19, 1259 (1951).
11. H. Booth, S. Frary, J. Am. Chem. Soc., 61, 2934 (1939).

ФТОРОКИСЬ ФОСФОРА (ОКСИФТОРИД ФОСФОРА, ФОСФОРИЛФТОРИД)

Фторокись фосфора POF_3 — бесцветный газ с резким запахом, дымящий на воздухе. Молекулярный вес 103,97. Молярный объем (рассчитанный из плотности пара) 21,79 л. Темп. кип. (возгонки) $-39,8 \pm 0,1^\circ\text{C}$; темп. пл. $-39,4^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,69. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 4,7712 г.

При растворении в воде POF_3 подвергается гидролитическому разложению; промежуточными продуктами гидролиза являются фторфосфорные кислоты: $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ и HPO_2F_2 . Фторокись фосфора растворяется в этиловом спирте, ацетоне и четыреххлористом углероде.

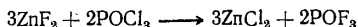
Сухой газ не действует на стекло при комнатной температуре; при 900°C POF_3 медленно реагирует со стеклом.

Давление паров фторокиси фосфора в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	—43,8	—42,7	—41,6	—40,2	—38,9
Давление, мм рт. ст.	637,7	670,0	701,9	758,1	798,9
Температура, $^\circ\text{C}$	—38,4	—37,3	—35,9	—35,4	—35,2
Давление, мм рт. ст.	813,1	862,3	912,5	942,5	954,1

Взаимодействие фторида цинка и хлорокиси фосфора¹⁻⁴

Приливают хлорокись фосфора POCl_3 к фториду цинка, нагретому до 40°C :



Выделяющийся газ очищают от примеси паров хлорокиси фосфора и конденсируют.

Реактивы

Фторид цинка (приготовление, см. стр. 221).

Хлорокись фосфора, чистая.

Аппаратура

Реакцию проводят в вертикальной латунной трубке длиной 25 см, внутренним диаметром 2 см, подобной описанной выше при получении трехфтористого фосфора (см. стр. 222).

В открытом конце трубки с помощью парафинированной корковой пробки с двумя отверстиями укрепляют стеклянную капельную воронку с хлорокисью фосфора и свинцовую газоотводную трубку: последняя соединяется последовательно с двумя латунными U-образными трубками, из которых первая* (по ходу газа) — пустая — служит для конденсации основной части увлекаемых паров POCl_3 , а вторая — наполненная кусочками фторида цинка — для удаления следов POCl_3 .

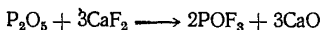
Получение. Кусочки фторида цинка помещают в реакционную трубку, в капельную воронку наливают хлорокись фосфора. Нагревают трубку с фторидом цинка до температуры около 40°C и медленно, по каплям, приливают из капельной воронки хлорокись фосфора. Для того чтобы выделение газа шло равномерно, необходимо поддерживать температуру реакционной трубки в пределах $40\text{—}50^\circ\text{C}$. Образующийся газ посту-

* Может быть применен также конденсатор другой формы.

пает в U-образную трубку (или конденсатор другой формы) из латуни, охлаждаемую до -20°C смесью льда и поваренной соли или смесью твердой уголекислоты и ацетона, а затем — в трубку с кусочками фторида цинка и конденсируется при охлаждении до -78°C (смесь твердой двуокиси углерода и ацетона).

Взаимодействие пятиокси фосфора и фторида кальция^{1, 2, 5-10}

При температуре около 500°C пятиокись фосфора и фторид кальция реагируют с образованием газообразной фторокиси фосфора:



Получаемый газ более чист, чем полученный при фторировании хлорокиси фосфора. Он может содержать примесь трехфтористого фосфора.

Реактивы

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).
Фторид кальция, ч. д. а.

Аппаратура

Реактором служит вертикальный металлический цилиндр длиной 50—60 см, диаметром 5 см. К верхней части реактора приварена металлическая выходная трубка, соединяемая со стеклянным конденсатором-приемником. Реакционная трубка снабжена обмоткой для электронагрева. Очистку газа проводят последовательной дистилляцией из приемника в два последовательно соединенных конденсатора.

Получение. Смесь из 80 г фторида кальция и 195 г-пятиокси фосфора помещают в реакционную трубку и включают обогрев. Одновременно с помощью вакуумного насоса, присоединенного к выходной трубке последнего (по ходу газа) конденсатора, эвакуируют систему. Во время эвакуирования температура трубки должна поддерживаться около 300°C . Затем отъединяют вакуум-насос и нагревают реактор до 500°C . Выделяющийся газ конденсируют в приемнике, охлаждая последний до температуры около -80°C в сосуде Дьюара со смесью твердой уголекислоты и ацетона.

Достаточная очистка⁵ газа достигается двухкратной дистилляцией полученного продукта. Для этого медленно перегоняют сконденсированную фторокись фосфора во второй конденсатор, охлаждаемый до температуры около -80°C (смесью сухого льда и ацетона), и отбрасывают остаточную фракцию. Затем проводят дистилляцию еще раз, конденсируя фторокись фос-

фора в третьем конденсаторе, охлаждаемом до температуры около -80°C . В течение всего процесса перегонки очищаемая фторокись фосфора должна быть жидкой; давление газообразной фторокиси фосфора должно лишь немного превышать атмосферное.

Другие методы получения

В литературе описаны^{11, 12} также методы получения фторокиси фосфора фторированием хлорокиси фосфора посредством фторида сурьмы (III) или фторида кальция¹¹. Однако эти методы не имеют преимущества перед описанными выше, так как полученный газ содержит значительные количества примеси трехфтористого фосфора и фторхлоридов фосфора (PF_2Cl и PFCl_2). Имеются указания¹³ о получении фторокиси фосфора обработкой хлорокиси фосфора газообразным фтористым водородом при нагревании до 65°C .

Испытание чистоты

Для испытания чистоты фторокиси фосфора применяют физические методы: измерение температуры плавления, давления паров или плотности газа.

Примесь хлорокиси и фторхлоридов фосфора снижает температуру плавления фторокиси фосфора. Примесь хлорсодержащих соединений определяют объемным методом (по Фольгарду) или нефелометрическим методом. Исследуемый газ поглощают 0,5 н. раствором щелочи и далее поступают¹¹ обычным образом.

Хранение

Газ сохраняют в стеклянных колбах или в стальных баллонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фтор и его соединения, под ред. И. Л. Кнунянца и Я. М. Варшавского, т. 1, Издательский центр, 1963.
2. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956.
3. H. Moissan, Bull. Soc. chim. France, [3], 4, 260 (1890).
4. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920.
5. W. Lange, R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., 72, 1280 (1950).
6. W. Lange, Ber., 60, 965 (1927); 61, 799 (1928); 62, 786 (1929).
7. W. Lange, Z. anorg. allg. Chem., 208, 387 (1932).
8. C. Wilkins, J. Chem. Soc., 1951, 2726.
9. K. Wiechert, Z. anorg. Chem., 261, 310 (1950).
10. G. Tarbutton, E. Egan, S. Frary, J. Am. Chem. Soc., 63, 1782 (1941).

11. Н. Booth, F. Dutton, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2937 (1939).
12. A. Woolf, J. Chem. Soc., **1955**, 279.
13. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательство, 1956.

мышьяковистый водород (арсин)

Мышьяковистый водород AsH_3 —бесцветный газ. Свежеприготовленный мышьяковистый водород в большинстве случаев не имеет запаха. Часто наблюдающийся чесночный запах газа принадлежит продукту разложения мышьяковистого водорода (желтая модификация мышьяка), образующемуся при соприкосновении его с воздухом. Молекулярный вес 77,95. Молярный объем 22,39 л. Темп. кип. $-62,4^\circ\text{C}$; темп. пл. $-116,3^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,692. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,48 г.

При нагревании мышьяковистый водород разлагается на элементы.

При 304°C степень диссоциации мышьяковистого водорода в зависимости от времени составляет:

Время, и	24	48	71	99	121	146	167
Степень диссоциации, % . . .	56,6	82,3	94,9	98,7	99,3	99,8	99,93

В 1 объеме воды растворяется при комнатной температуре 0,2 объема мышьяковистого водорода. При хранении водный раствор мышьяковистого водорода разлагается и выделяется элементарный мышьяк.

Плотность мышьяковистого водорода в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	$-84,9$	$-80,6$	$-70,3$	$-60,8$
Плотность, г/см^3	1,689	1,676	1,648	1,616

Давление паров твердого и жидкого мышьяковистого водорода в зависимости от температуры:

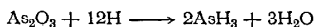
Температура, $^\circ\text{C}$	$-138,0$	$-129,0$	$-120,2$	$-116,7$	$-116,1$	$-110,2$	$-100,8$	$-94,8$
Давление, мм рт. ст.	2,0*	6,4*	16,1*	22,8*	25,0	112,3	80,7	124
Температура, $^\circ\text{C}$	$-90,7$	$-84,3$	$-79,9$	$-74,3$	$-70,0$	$-65,6$	$-62,8$	
Давление, мм рт. ст.	164	246	316	419	523	647	734	

* Давление возгонки твердого AsH_3 ; в тройной точке давление составляет 24,4 мм рт. ст.

Мышьяковистый водород очень ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,0003 мг/л.

Восстановление мышьяковистого ангидрида атомарным водородом^{1, 2}

Атомарный водород восстанавливает мышьяковистый ангидрид в мышьяковистый водород:



Полученный газ представляет собой смесь мышьяковистого водорода (около 26%) и водорода. Газ может содержать следы двуокиси углерода и воздуха.

Вследствие сильной ядовитости мышьяковистого водорода все работы, связанные с его получением и очисткой, необходимо проводить в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой.

Реактивы

Мышьяковистый ангидрид, ч. д. а.

Цинк металлический, гранулированный.

Соляная кислота, х. ч., концентрированная ($d_4^{20} = 1,19$).

Едкое кали или едкий натр, 30%-ный раствор.

Хлорид кальция, плавленый.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Водород, газообразный из баллона.

Аппаратура

Для получения газа используют реакционную колбу (см. рис. 2,а, стр. 13) емкостью 500 мл, снабженную стеклянным шлифом, в который впаяны капельная воронка и трубка для отвода газа; конец воронки доходит почти до дна колбы. К колбе присоединены две промывные склянки с водой и одна промывная склянка с 30%-ным раствором щелочи (для удаления примеси паров кислоты и двуокиси углерода). Для высушивания газа служат две колонки, наполненные хлоридом кальция и пятиокисью фосфора. После высушивания газ поступает в конденсационный сосуд, погруженный в жидкий воздух; для защиты от действия влаги из воздуха (мышьяковистый водород разлагается в присутствии влаги) к выходной трубке конденсатора присоединена U-образная трубка с пятиокисью фосфора. Выходящий из прибора газ (водород с примесью мышьяковистого водорода) отводят непосредственно в выходное отверстие вытяжного шкафа.

Получение. В реакционную колбу вносят гранулированный цинк и наливают такое количество дистиллированной, предварительно прокипяченной воды, чтобы цинк был полностью покрыт. Затем закрывают горло капельной воронки резиновой пробкой с отверстием, в которое вставлена трубка, соединенная с источником водорода (баллон со сжатым водородом), и, открыв кран воронки, пропускают через колбу и всю установку поток водорода до вытеснения воздуха (объем водорода

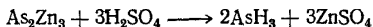
должен быть не менее чем десятикратным по сравнению объемом колбы и остальной аппаратуры). Закрывают край капельной воронки, наливают в нее насыщенный раствор мышьяковистого ангидрида в концентрированной соляной кислоте и медленно, по каплям, приливают этот раствор к цинку, находящемуся в колбе. Одновременно реакционную колбу помещают в баню со смесью льда и воды, а конденсатор — в сосуд Дьюара с жидким воздухом или с охлаждающей смесью из твердой углекислоты и ацетона. Охлаждение реакционной колбы в течение реакции необходимо вследствие термической неустойчивости мышьяковистого водорода; повышение температуры при реакции между цинком и кислотой может привести к разложению значительной части образующегося газа.

Полученный в сконденсированном состоянии газ содержит в основном примесь растворенного водорода и следов воздуха. Для удаления этих неконденсирующихся газов их откачивают с помощью высоковакуумного насоса. При этом получают практически чистый мышьяковистый водород.

Если требуется получить газ с содержанием примесей порядка $1 \cdot 10^{-4}$, его подвергают дополнительной очистке методом фракционированной дистилляции, пользуясь прибором, приведенным выше (см. рис. 82, стр. 216), и методикой работы, описанной там же.

Разложение арсенида цинка серной кислотой³⁻⁸

При действии серной кислоты арсенид цинка As_2Zn_3 разлагается и выделяется мышьяковистый водород:



Газ может содержать примеси водорода (около 0.5%), а также небольшое количество двуокиси углерода, водяные пары и следы воздуха.

Реактивы

Цинк, гранулированный (ГОСТ 989—41).

Серная кислота, х. ч., 30%-ный раствор (прокипяченный).

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возгонянная в токе кислорода (см. стр. 48).

Едкое кали, ч. д. а., 30%-ный раствор.

Водород, газообразный из баллона.

Мышьяк. Для очистки продажного мышьяка от примесей его кипятят с 10—15%-ным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленным серной кислотой. После этой обработки мышьяк фильтруют, промывают водой и спиртом и высушивают. Мышьяк сохраняют в сухом месте в отсутствие воздуха.

Мышьяк очень ядовит! Все работы с ним следует проводить в вытяжном шкафу, с большой тщательностью и осторожностью.

Арсенид цинка. Гранулированный цинк и порошкообразный мышьяк, взятые в стехиометрическом соотношении, соответствующем формуле As_2Zn_3 , помещают в большой фарфоровый тигель. Накрывают тигель крышкой и умеренно нагревают на пламени бунзеновской горелки до сплавления массы. При сильном нагревании теряется много мышьяка и остается несвязанный цинк.

После сплавления массу тонко измельчают в агатовой ступке, прибавляют к ней еще некоторое количество мышьяка и снова сплавляют. Полученный сплав тщательно измельчают.

Аппаратура

Схема установки (здесь не приводится) в основном сходна со схемой установки для получения фосфористого водорода (см. рис. 81, стр. 215).

Реакционная колба, снабженная пришлифованной пробкой с припаянными к ней капельной воронкой и отводной трубкой, соединена последовательно с двумя промывными склянками с водой, с промывной склянкой, содержащей 30%-ный раствор щелочи, и с двумя колонками с хлоридом кальция и пятиокисью фосфора. Высушенный газ конденсируется в сосуде, охлаждаемом жидким воздухом или смесью твердой углекислоты с ацетоном.

Получение. Методика получения та же, что и методика получения мышьяковистого водорода восстановлением мышьяковистого ангидрида (см. стр. 231); при этом арсенид цинка помещают в реакционную колбу и приливают к нему из капельной воронки 30%-ный раствор серной кислоты, предварительно прокипяченный для удаления из него растворенного воздуха. Перед получением газа через установку пропускают поток водорода для вытеснения воздуха. Если реакция идет слишком энергично и колба разогревается, рекомендуется охладить ее, поместив в баню со льдом.

Полученный по этому методу газ очень чист и в большинстве случаев не требует дополнительной очистки. В случае необходимости проводят фракционированную дистилляцию по методике, описанной на стр. 216.

Испытание чистоты^{9, 10}

Для испытания чистоты арсина может быть использован метод сравнения давления паров двух фракций (см. стр. 218), а также метод измерения плотности газа в сжиженном состоянии (см. стр. 82) или метод измерения давления паров жидкой фазы.

Хранение

Мышьяковистый водород можно сохранять в сконденсированном состоянии или в газометре. В качестве запирающей жидкости лучше всего использовать ртуть. При недлительном хранении можно также использовать прокипяченный насыщен-

ный раствор хлорида натрия, но в этом случае газ будет содержать водяные пары. Рекомендуется при хранении газа исключить действие на него прямого света.

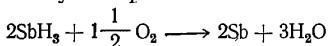
ЛИТЕРАТУРА

1. A. Reckleben, G. Lockemann, A. Eckardt, Z. anal. Chem., 47, 671 (1907).
2. A. Durrant, T. Pearson, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1934, 731.
3. R. Robertson, J. Fox, E. Hiscocks, Proc. Roy. Soc. (London), 120, 149 (1928).
4. A. Rankine, C. Smith, Phil. Mag., [6], 42, 608 (1921).
5. E. Cohen, Z. physik. Chem., 25, 483 (1898).
6. W. Johnston, A. Pechukas, J. Am. Chem. Soc., 59, 2065 (1937).
7. C. Smith, S. McNeight, J. Am. Chem. Soc., 58, 1728 (1936).
8. R. Nast, Ber., 81, 271 (1948).
9. T. Pearson, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1932, 652.
10. P. Robinson, A. Scott, J. Chem. Soc., 1932, 972.

СУРЬМЯНИСТЫЙ ВОДОРОД (СТИБИН)

Сурьмянистый водород SbH_3 — бесцветный газ с очень характерным запахом, слегка напоминающим запах сероводорода. Газ легко воспламеняется на воздухе. Молекулярный вес 124,77. Молярный объем 22,13 л. Темп. кип. $-17,1^\circ\text{C}$; темп. пл. -91°C .

Плотность по воздуху при 15°C и 760 мм рт. ст. 4,360. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 5,6385 г. При нагревании сурьмянистый водород легко разлагается на элементы; разложение начинается при 150°C . Вследствие сильно эндотермического характера SbH_3 , реакция разложения идет со взрывом. При действии воздуха или кислорода сурьмянистый водород медленно разлагается уже при комнатной температуре:



При этом вследствие самопроизвольного разложения на элементы образуется также некоторое количество водорода.

Сурьмянистый водород слабо растворим в воде: в 1 объеме воды при комнатной температуре и 760 мм рт. ст. растворяется 0,2 объема SbH_3 ; при хранении раствор разлагается. В 1 объеме абсолютного спирта при комнатной температуре растворяется

15 объемн. % сурьмянистого водорода, но в спиртовом растворе газ очень быстро разлагается. В 1 объеме сероуглерода при 0°C растворяется около 250 объемов SbH_3 ; разложения SbH_3 при этом не происходит.

Плотность жидкого сурьмянистого водорода в зависимости от температуры:

Температура, °C	—17	—25	—40	—50
Плотность, г/см ³	2,204	2,229	2,276	2,310

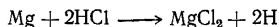
Давление паров жидкого сурьмянистого водорода в зависимости от температуры:

Температура, °C	—60,4	—29,5	—17,3	—17,2	—17,1
Давление, мм рт. ст.	98,78	459,20	743,35	751,05	760

Сурьмянистый водород очень ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена. Имеются указания, что по токсичности он сравним с мышьяковистым водородом.

Разложение сплава сурьмы и магния соляной кислотой¹⁻⁴

На порошкообразный сплав сурьмы и магния действуют разбавленной соляной кислотой на холоду. Выделяющийся при реакции магния с кислотой атомарный водород (в момент выделения) восстанавливает сурьму до сурьмянистого водорода:



Полученный газ содержит до 14 объемн. % SbH_3 и около 86 объемн. % водорода. Примесями в газе являются пары хлористого водорода и влаги, от которых его очищают обычными способами.

После конденсации и повторного испарения сжиженного сурьмянистого водорода получают достаточно чистый (практически 100%-ный) газ.

Выход сурьмянистого водорода составляет около 75% от взятого количества сурьмы. Работу проводят в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией.

Реактивы

Магний, металлический в порошке.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Соляная кислота, х. ч., раствор ($d_4^{20} = 1,06$).

Сурьма чистая, не содержащая мышьяка. Смешивают 1 вес. ч. продажной сурьмы с 1,25 вес. ч. нитрата натрия и 0,5 вес. ч. карбоната натрия. Смесь нагревают до слабого каления, охлаждают и обрабатывают водой. Нерастворившийся остаток стибната натрия Na_3SbO_4 отделяют, промывают водой и высушивают. Затем его смешивают с равным количеством виннокислого калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и сплавляют; при этом стибнат натрия восстанавливается в металлическую сурьму.

Сплав сурьмы и магния. Сплав готовят из расчета 1 вес. ч. сурьмы и 2 вес. ч. магния. Хорошо измельченную чистую сурьму перемешивают с порошком магния и помещают в лодочку длиной 70 см из железной жести. Лодочку со смесью помещают в железную трубку внутренним диаметром 25 мм и с помощью печи нагревают трубку (при пропускании через нее тока водорода) до красного каления; предварительно через трубку на холоду пропускают ток водорода до вытеснения из нее воздуха. Как только вся трубка раскалится, нагревание печи прекращают и охлаждают полученную массу в токе водорода.

Сплав раздробляют и просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм.

Аппаратура

Для получения сурьмянистого водорода применяют прибор (рис. 84), в котором сплав сурьмы и магния подается в раствор соляной кислоты. Такой порядок: внесение сплава в кислоту, а не наоборот — добавление кислоты к сплаву, необходим при получении сурьмянистого водорода вследствие того, что при действии кислоты на большое количество сплава происходит сильное местное нагревание, которое приводит к разложению образовавшегося SbH_3 ; кроме того, в этом случае получают трудно регулируемый поток газа.

Сплав сурьмы и магния помещают в воронку 3, из которой он при поднятии вверх стеклянной палочки 4 поступает в реакционную колбу 1, содержащую разбавленный раствор соляной кислоты. Нижний конец палочки 4 оттянут и упирается в отверстие, находящееся в центре перегородки 2. Верхний конец палочки 4 с помощью отрезка резиновой трубки укреплен в насадке 5; нижний открытый конец насадки 5 погружен в ртуть (уровень ртути должен быть ниже верхнего конца воронки 3). Этот ртутный затвор между насадкой и воронкой исключает доступ воздуха внутрь прибора.

Рис. 84. Схема прибора для получения сурьмянистого водорода:

- 1—реакционная колба; 2—перегородка; 3—воронка; 4—стеклянная палочка; 5—насадка; 6—резиновое уплотнение.

Получение. Порошок сплава сурьмы и магния вносят небольшими порциями в предварительно прокипяченную разбавленную соляную кислоту ($d_{4}^{20}=1,06$), охлаждаемую до 0°C смесью льда и воды. Выделяющийся газ пропускают через две небольшие промывные склянки с водой (для поглощения хлористого водорода) и через колонку с хлоридом кальция и одну-две колонки с пятиокисью фосфора (для высушивания). Высушенный газ сжижают в конденсаторе при охлаждении смесью твердой углекислоты и ацетона. Несконденсированный газ (в основном водород) откачивают. Затем сжиженный сурь-

мянистый водород испаряют в другой конденсатор, охлаждаемый до температуры около -78°C (смесь твердой углекислоты и ацетона), причем первую фракцию отбрасывают. Повторная перегонка, проводимая при температуре конденсатора-испарителя около -20°C и при температуре конденсатора-приемника -78°C , дает чистый газ.

Электролитический метод^{1, 5-9}

В основе метода лежит реакция образования сурьмянистого водорода при действии на сурьму водорода в момент его выделения. Практически метод сводится к проведению электролиза раствора серной кислоты с сурьмяным катодом.

Выход сурьмянистого водорода при применении 4 н. раствора серной кислоты и температуре 0°C по току составляет около 15% при плотности тока 50 ма/см^2 ; с повышением температуры выход сурьмянистого водорода уменьшается и при 95°C становится равным нулю.

Основными примесями в газе являются водород и пары воды.

Реактивы

Сурьма, для изготовления катода. Кусок чистой сурьмы прямоугольного сечения с поверхностью $\approx 10 \text{ см}^2$ (например, с размерами $0,6 \times 1,3 \times 2,25 \text{ см}$).

Серная кислота, х. ч., 4 н. раствор.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Аппаратура

На рис. 85 показано устройство электролитической ячейки. В качестве диафрагмы служит сосуд 1 из пористой глины, закрываемый резиновой пробкой с тремя отверстиями: через одно отверстие вставляют сурьмяный катод 3, который поддерживается в электролите с помощью платиновой проволоки, через второе — термометр 4, а в третье — газоотводную трубку 5.

Сосуд из пористой глины снаружи полностью обернут куском платиновой жести, служащей анодом. Ячейку помещают в сосуд большего размера и наполняют анодное и катодное пространство 4 н. раствором серной кислоты. Весь прибор погружают в баню со льдом.

Цепь состоит из электролитической ячейки, миллиамперметра и переключателя, соединяющего катод с источником тока. Аппаратура для высушивания и очистки такая же, как описано выше.

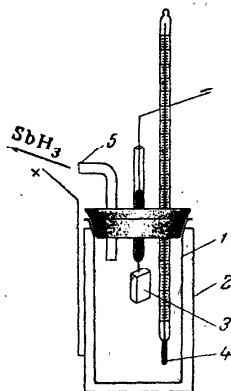


Рис. 85. Электролитическая ячейка с сурьмяным катодом:

1 — сосуд из необожженной глины; 2 — анод из платиновой жести; 3 — сурьмяный катод; 4 — термометр; 5 — газоотводная трубка.

Получение. Проводят электролиз в описанных выше условиях. Полученный газ сушат последовательно над хлоридом кальция и пятиокисью фосфора и сжижают при охлаждении до -78°C . Откачивают несконденсированные газы и далее проводят фракционную перегонку, отбрасывая начальную фракцию (см. стр. 216).

Испытание чистоты

Чистота газа может быть проверена измерением температуры плавления или давления паров жидкой фазы.

Хранение

В сконденсированном состоянии сурьмянистый водород можно сохранять без изменений очень длительное время, а при охлаждении жидким воздухом — в течение неограниченного времени. Он также сохраняется довольно длительное время в газообразном состоянии в хорошо вымытых и тщательно высушенных сосудах, однако в этих условиях он менее устойчив, и через некоторое время начинается разложение с выделением на стенках сосуда металлической сурьмы (сурьмяное зеркало).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
2. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
3. A. Stock, O. Guttman, Ber., **37**, 885 (1904).
4. A. Stock, W. Dohrt, Ber., **35**, 2270 (1902).
5. F. Paneth, Z. Elektrochem., **26**, 453 (1920).
6. E. Newbery, J. Chem. Soc., **109**, 1316 (1916).
7. H. Sand, E. Weeks, S. Worrell, J. Chem. Soc., **123**, 456 (1923).
8. H. Sand, J. Grant, W. Lloyd, J. Chem. Soc., **1927**, 378.
9. E. Weeks, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **43**, 649 (1924).

ОКИСЬ УГЛЕРОДА

Оксид углерода^{1,2} CO — бесцветный горючий газ, не имеющий запаха. Молекулярный вес 28,01. Молярный объем 22,40 л. Темп. кип. $-191,5^{\circ}\text{C}$; темп. пл. -205°C . Плотность по отношению к воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 0,967. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,2500 г.

Растворимость окиси углерода в воде при различных температурах:

Температура, °C	0	5	10	15	20	25
Растворимость*	0,0352	0,0312	0,0278	0,0250	0,0227	0,0208
Температура, °C	30	40	50	60	80	
Растворимость*	0,0192	0,0165	0,0142	0,0120	0,0076	

* Объем газа (см³) при 0 °C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 мл воды при общем давлении (сумма парциальных давлений газа и водяного пара при данной температуре), равно 760 мм рт. ст.

Плотность окиси углерода в зависимости от температуры*:

Температура, °C	—204,97	—199,54	—195,08	—190,86	—185,96
Плотность, г/см ³	0,8471	0,8255	0,8064	0,7909	0,7690
Температура, °C	—178,95	—169,61	—164,06	—152,21	—142,26
Плотность, г/см ³	0,7341	0,6856	0,6526	0,5658	0,4337

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров твердой и жидкой окиси углерода в зависимости от температуры:

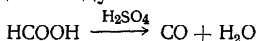
Температура, °C	—220,6	—212,82	—209,19	—207,19	—205,00
Давление, мм рт. ст.	4	20,4	44,65	77,55	115,1
Температура, °C	—203,4	—199,3	—195,6	—193,1	—191,48
Давление, мм рт. ст.	151,8	282,7	464,9	624	760

Смеси окиси углерода с воздухом взрывоопасны при концентрациях CO от 12,5 до 74,2 объемн. %. Температура воспламенения окиси углерода в смеси с воздухом 650 °C.

Оксид углерода ядовит! Предельно допустимая концентрация ее в воздухе 0,03 мг/л. Токсическая концентрация* 0,23 мг/л.

Разложение муравьиной кислоты³⁻⁶

В присутствии концентрированной серной кислоты или фосфорной кислоты муравьиная кислота распадается при нагревании на оксид углерода и воду:



Реакция протекает количественно и без побочных реакций. Поэтому данный метод получения чистой окиси углерода наиболее распространен.

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. II, Госхимиздат, 1954, стр. 224.

Вместо муравьиной кислоты можно использовать ее соли, особенно рекомендуется формиат бария, который легко можно получить в чистом виде путем перекристаллизации.

При применении фосфорной кислоты получается более чистая окись углерода.

Реактивы

Муравьиная кислота, х. ч., 85%-ная.

Фосфорная кислота, х. ч., 85%-ная.

Едкое кали, 50 и 25%-ные растворы.

Медь, активная (см. стр. 146).

Цинк, амальгамированный.

Сульфат ванадила VOSO_4 .

Хлорид кальция, безводный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в кислороде (см. стр. 48).

Азот, жидкий.

Аппаратура

Самым простым прибором для получения СО является круглодонная колба для разложения емкостью 1000 мл, снабженная капельной воронкой и трубкой, отводящей газ, к которой присоединена на тройнике верхняя часть капельной воронки (см. рис. 2, а и б, стр. 13).

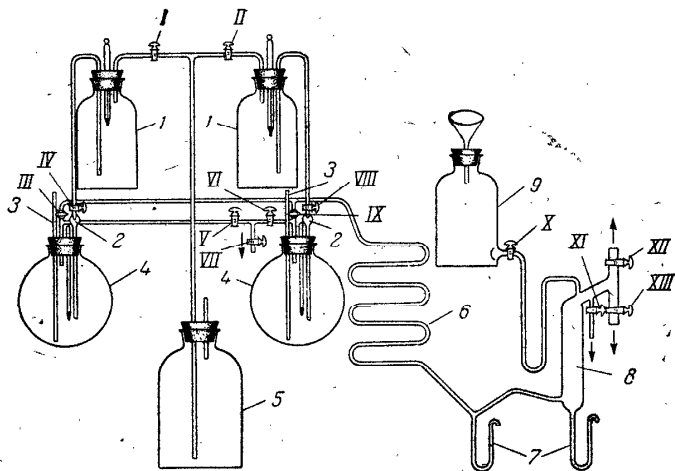


Рис. 86. Схема установки для получения окиси углерода:

1—распределительные склянки; 2—приспособление для равномерной подачи жидкости; 3—трубки для слива или добавления жидкости; 4—реакционные колбы; 5—запасная бутль с муравьиной кислотой; 6—конденсатор; 7—ловушки; 8—промывная колонка; 9—склянка с раствором едкого кали; I—XIII—краны.

Большие количества чистой окиси углерода получают на непрерывно действующей установке, схема которой представлена на рис. 86.

Для очистки, высушивания и фракционированной дистилляции используют промывные склянки, осушительные колонки, конденсаторы любой конструкции.

Получение. При получении окиси углерода необходимо иметь в виду, что она очень ядовита и не имеет запаха, по которому может быть обнаружена. Кроме того, она образует взрывоопасные смеси с воздухом. Поэтому приборы и установки для получения окиси углерода необходимо монтировать в вытяжном шкафу со специальной вентиляцией, независимо от общей вентиляционной системы.

Работающие должны принимать все меры предосторожности. При работе с окисью углерода всегда должен быть наготове баллон с кислородом.

Имеются различные варианты получения чистой окиси углерода из муравьиной кислоты. Если пользуются обычной колбой для разложения емкостью 1000 мл, то поступают следующим образом. Наливают в колбу до $\frac{2}{3}$ ее объема концентрированную фосфорную кислоту и нагревают ее на водяной бане до 80°C . Затем из капельной воронки прибавляют медленно, по каплям, муравьиную кислоту и продувают колбу и установку для очистки выделяющимся газом. Получаемый газ может содержать примеси двуокиси углерода, воздуха, кислых паров и водяных паров. Двуокись углерода и кислые пары удаляют промывкой 50%-ным раствором КОН.

Для предварительного удаления кислорода рекомендуется применять эффективный поглотительный раствор сульфата ванадия (II). Газ пропускают через три последовательно соединенные склянки: в первые две вводят по 100 г амальгмированного цинка и затем по 100 мл 0,1 М раствора сульфата ванадила VO_2SO_4 , а в третью — дистиллированную воду.

Следы кислорода удаляют пропусканием сухого газа через активную медь при температуре $170\text{--}200^{\circ}\text{C}$ (см. стр. 146). Затем газ сушат, пропуская через колонку с возогнанной пятиокисью фосфора.

Если хотят получить газ высокой степени чистоты, его конденсируют при температуре жидкого азота, затем дистиллируют при пониженном давлении в другой конденсатор, собирая в нем среднюю фракцию. Эту операцию повторяют дважды, чем достигают уменьшения содержания примесей до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мол. %.

Для непрерывного получения чистой окиси углерода (см. рис. 86) в распределительные склянки 1 из запасной бутылки 5 засасывают 85%-ную муравьиную кислоту. В реакционные колбы 4 емкостью по 10 л (из стекла пирекс) с электрическим обогревом наливают 85%-ную фосфорную кислоту примерно на $\frac{2}{3}$ их объема и нагревают до 170°C .

Перед подачей муравьиной кислоты из установки удаляют воздух, продувая ее азотом. Сифоны для подачи муравьиной кислоты опущены ниже уровня жидкости в реакционных колбах.

Ниже кранов IV и VIII на сифонах имеются расширения (в виде шаров) с впаянными в них короткими трубками. Это приспособление 2 дает возможность следить за скоростью подачи муравьиной кислоты по падению капель.

Регулированием скорости подачи муравьиной кислоты (с помощью кранов IV и VIII) и нагрева поддерживают требуемую скорость выделения окиси углерода.

Трубки 3 служат для слива или добавления жидкости. Выделяющийся газ, содержащий окись углерода и водяные пары, поступает в змеевиковый стеклянный конденсатор 6, охлаждаемый водой, и затем в промывную колонку 8, заполненную отрезками стеклянных трубок и орошаемую 25%-ным раствором КОН из склянки 9. Изгиб на трубке, соединяющей конденсатор и колонку, препятствует смешиванию кислого конденсата и щелочных растворов.

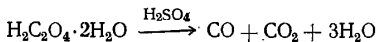
Этим способом получают очень чистую окись углерода. Содержание СО в сухом газе составляет 99,9%. Выход окиси углерода достигает 92%.

Фосфорная кислота, применяемая в качестве катализатора, может служить в течение очень длительного времени.

Полученную окись углерода собирают в газгольдеры над маслом или глицерином (см. стр. 101), из которых перекачивают ее в стальные баллоны. После хранения в стальных баллонах в окиси углерода обнаруживают следы карбонила железа и двуокиси углерода. Очистка от карбонила железа описана ниже (см. стр. 244).

Разложение щавелевой кислоты⁸

При нагревании щавелевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты протекает реакция разложения, сопровождающаяся выделением равных объемов окиси и двуокиси углерода и воды:



Реактивы

Щавелевая кислота, кристаллическая, перекристаллизованная.

Серная кислота, концентрированная.

Едкое кали, 40%-ный раствор.

Цинк, металлический.

Сульфат ванадила VOSO_4 .

Активная медь (см. стр. 146).

Хлорид кальция, безводный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в кислороде (см. стр. 48).

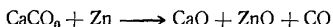
Азот, жидкий.

Получение. В круглодонной колбе, снабженной капельной воронкой и отводной трубкой (см. рис. 2,а и б, стр. 13), смешивают 1 вес. ч. перекристаллизованной щавелевой кислоты с 5 вес. ч. концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают до начала выделения газа. Нагрев регулируют таким образом, чтобы выделение газа было умеренным.

Выделяющийся газ содержит равные объемы окиси и двуокиси углерода. Для удаления двуокиси углерода газ пропускают через две последовательно соединенные промывные склянки (см. рис. 28, 4, 6, 7, стр. 51) с раствором КОН. Дальнейшую очистку газа проводят так же, как и при получении окиси углерода из муравьиной кислоты (см. стр. 241).

Взаимодействие карбоната кальция с цинком⁹

При нагревании до 700—750 °С смеси карбоната кальция и цинковой пыли происходит следующая реакция:



Выделяющаяся окись углерода имеет высокую степень чистоты.

Реактивы

Карбонат кальция, х. ч.

Цинковая пыль.

Едкое кали, 25%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в кислороде (см. стр. 48).

Азот, жидкий.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Аппаратура

Установка для получения окиси углерода состоит из кварцевой трубки диаметром 2—2,5 см и длиной 40—50 см (или из стекла пирекс), снабженной на оттянутых концах кранами. Трубка помещена в трубчатую электрическую печь, рассчитанную на нагрев до 700—800 °С.

Очистку газа от возможных примесей: пыли карбоната кальция, паров цинка, двуокиси углерода и следов водорода и водяных паров, проводят в обычной аппаратуре.

Получение. Кварцевую трубку наполняют тщательно перемешанной смесью порошкообразного карбоната кальция с двойным по сравнению с теоретически вычисленным количеством

цинковой пыли* и помещают ее в печь. Отводящую газ трубку соединяют с системой очистки, состоящей из приемника (для улавливания паров цинка и пыли карбоната кальция), погруженного в сосуд Дьюара со смесью сухого льда и ацетона; промывных склянок с 25%-ным раствором КОН (для удаления CO_2); осушительных колонок с безводным хлоридом кальция и пятиокисью фосфора; конденсаторов, охлаждаемых жидким азотом.

Проверяют установку на герметичность, удаляют из нее воздух, продувая чистым азотом, и закрывают кран на входе в кварцевую трубку. Затем нагревают печь до $700\text{--}750^\circ\text{C}$. Первыми порциями выделяющегося газа продувают установку, выпуская газ через кран на выходе из последнего конденсатора (в тягу)**. В случае надобности создают в конце установки небольшой вакуум для протягивания газа.

Сконденсировавшийся газ подвергают двухкратной фракционированной дистилляции при температуре жидкого азота (см. стр. 241), собирая каждый раз среднюю фракцию. Очищенный газ дистиллируют в эвакуированный стальной баллон емкостью 0,5 л, охлаждаемый жидким азотом. Затем переводят газ в баллон для хранения (см. рис. 14, стр. 19 и рис. 99, стр. 298).

Очистка технической окиси углерода¹⁰

Окись углерода, сохраняемая в баллонах, может содержать примеси CO_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , N_2 и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Вначале удаляют двуокись углерода промывкой раствором КОН и пропусканием газа через колонки с влажным КОН. Для удаления кислорода и карбонила железа газ пропускают с небольшой скоростью через трубку, наполненную восстановленной металлической медью (сетка или проволока) и нагретую до 600°C , или через трубку с активной медью при температуре $170\text{--}200^\circ\text{C}$ (см. стр. 146). Для окончательной очистки от примесей H_2 , CH_4 и N_2 сухой газ конденсируют при температуре жидкого азота и подвергают многократной фракционированной дистилляции (см. стр. 241). Полную очистку окиси углерода от O_2 , H_2 , CH_4 и N_2 можно осуществлять методом газо-адсорбционной хроматографии (см. стр. 59—76 и 97).

* Избыток цинка необходим, так как он частично дистиллируется при температурах $700\text{--}750^\circ\text{C}$.

** К отводной трубке последнего конденсатора присоединена трубка с хлоридом кальция.

Испытание чистоты

Следы карбонила железа в окиси углерода обнаруживают по желтому окрашиванию пламени¹⁰.

Проверка на отсутствие O_2 описана выше (см. стр. 179).

Примеси O_2 , N_2 , H_2 и CH_4 в окиси углерода, получаемой описанными выше методами, можно определять методом газо-адсорбционной хроматографии на активированных молекулярных ситах типа 4А и 5А, на мелкопористом силикагеле марок МСМ и АСМ и др. и активированном угле марок КАД, АГ-2, АР-3, и др. (см. стр. 68 и 100).

См. также стр. 78 — испытание чистоты газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1955.
2. A. Seidell, Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, v. I, Princeton (N. J.), Toronto, London, New York, 1958.
3. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
4. W. Manchot, O. Scherer, F. Oberhauser, Ber., 60, 330 (1927).
5. J. G. Thompson, Ind. Eng. Chem., 21, 389 (1929).
6. K. Clusius, Z. physik. Chem., 3B, 53 (1929).
7. L. Meites, Th. Meites, Anal. Chem., 20, 984 (1948).
8. F. Schacherl, Spisy vyd. přírodověd. fak. Masarykovy univ., 99, 5 (1928).
9. S. Weinhouse, J. Am. Chem. Soc., 70, 442 (1948).
10. F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 6, 37 (1931).

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

Двуокись углерода^{1,2} CO_2 — бесцветный газ, без запаха. Молекулярный вес 44,01. Молярный объем 22,26 л. Темп. возгонки $-78,5^\circ C$, темп. пл. $-56^\circ C$. Плотность по отношению к воздуху при $0^\circ C$ и 760 мм рт. ст. 1,5291. Вес 1 л газа при $0^\circ C$ и 760 мм рт. ст. 1,977 г.

Растворимость двуокиси углерода в воде в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ C$	0	5	10	15	20	25
Растворимость*, $см^3/мл$	1,713	1,419	1,197	1,000	0,865	0,754
Температура, $^\circ C$	30	35	40	50	60	70
Растворимость*, $см^3/мл$	0,664	0,595	0,533	0,438	0,365	0,319

* Объем двуокиси углерода ($см^3$) при $0^\circ C$ и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 мл воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Плотность двуокиси углерода в зависимости от температуры:

Температура, °С	—56,6	—50	—40	—30	—20
Плотность, г/см ³	1,1776	1,550	1,1159	1,0750	1,0310
Температура, °С	—10	0	+10	+20	+30
Плотность, г/см ³	0,9810	0,9250	0,8600	0,7720	0,5980

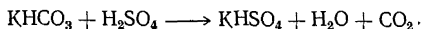
Давление паров двуокиси углерода в зависимости от температуры:

Температура, °С	—56,6	—50	—40	—30	—20
Давление, атм	5,1121	6,7471	9,9276	14,103	19,449
Температура, °С	—10	0	+10	+20	+30
Давление, атм	26,147	34,397	44,425	56,525	71,166

Двуокись углерода раздражает кожу и слизистые оболочки. При высоком содержании CO_2 в воздухе наступает быстрое удушье вследствие недостатка кислорода. Обладает наркотическим действием. Предельно допустимая концентрация* двуокиси углерода в воздухе 0,1 объемн. % (~ 2 мг/л).

Разложение карбонатов кислотами³⁻⁵

При взаимодействии бикарбоната калия с кислотой образуется двуокись углерода:



Реактивы

Бикарбонат калия, х. ч., раствор, содержащий 650 г бикарбоната калия в 1700 мл воды. Раствор по возможности не должен содержать воздуха. Его готовят перед самым употреблением следующим образом.

В круглодонной колбе с коротким горлом, снабженной резиновой пробкой с двумя трубками — длинной (для подачи газа) и короткой (отводной), кипятят воду и охлаждают ее в токе чистой двуокиси углерода. Когда вода охладится до 30 °С, также под током двуокиси углерода вводят в колбу тонко измеленный (порошкообразный) бикарбонат калия и растворяют его. Затем плотно закрывают колбу.

Серная кислота, х. ч., раствор 320 мл концентрированной серной кислоты в 320 мл воды. Приготовленный раствор кипятят 20 мин в такой же колбе, как описано выше, и охлаждают в токе чистой двуокиси углерода.

Хлорид кальция, безводный.

Аппаратура

На рис. 87 представлена схема усовершенствованного прибора для получения двуокиси углерода, не содержащей примеси воздуха. Круглодонная колба 1 емкостью 3 л с боковой насадкой 5, запаянной внизу, соединяется с

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. II, Госхимиздат, 1954, стр. 230.

другой круглодонной колбой 6 (емкостью 2 л) трубкой 2 диаметром 5—6 мм, с загнутым верхним кончиком с отверстием диаметром ~2 мм.

В колбу 6 впаян регулятор давления 7, наполняемый во время работы прибора ртутью. Для задерживания ртути в случае ее выбрасывания служит воронка 8 с пластинкой из пористого стекла. Колонка 4 присоединена к прибору трубкой 3, погруженной в концентрированный раствор хлорида кальция.

Получение. Перед началом работы прибор эвакуируют, заполняют чистой двуокисью углерода и оставляют на 2 дня для вытеснения воздуха, адсорбированного на поверхности стекла.

Сосуды со свежеприготовленными растворами KHCO_3 и H_2SO_4 укрепляют в штативах горлом книзу. Вначале прибор устанавливают на подставках таким образом, чтобы колба 1 находилась над колбой 6. Напором двуокиси углерода, подаваемой в сосуд с приготовленным раствором серной кислоты, вытесняют последнюю в колбу 6 через регулятор давления 7; трехходовой кран I открыт. Затем закрывают кран I, ставят прибор в нормальное положение и через кран I подают (под напором CO_2) в колбу 1 раствор бикарбоната калия. Для проведения этой операции в регулятор давления 7 наливают немного воды для создания затвора. Для наполнения раствором бикарбоната калия боковой насадки 5 кран I закрывают и наклоняют прибор.

Для введения ртути в регулятор давления присоединяют к нему на резиновой пробке пробирку 9, в которую налита ртуть до высоты ~10 см. К водоструйному насосу присоединяют кран III и, осторожно повертывая его, доводят уровень ртути во внутренней трубке до этого крана. Через этот же кран эвакуируют весь прибор в течение 10 мин, при этом из раствора бикарбоната калия начинает выделяться двуокись углерода, которая вытесняет остатки воздуха.

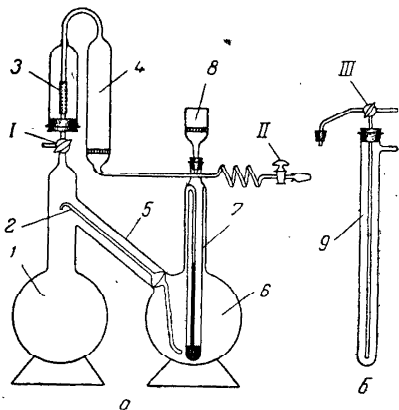


Рис. 87. Прибор для получения двуокиси углерода, не содержащей воздуха:

а—схема прибора; б—приспособление для наполнения регулятора давления ртутью; 1—колба с раствором бикарбоната натрия; 2—соединительная трубка; 3—резиновая трубка; 4—осушительная колонка; 5—боковая насадка; 6—колба с серной кислотой; 7—регулятор давления; 8—воронка с пористой пластинкой; 9—пробирка; I—III—краны.

Осторожно повертывая кран *III*, вводят в регулятор давления ртуть из пробирки до тех пор, пока высота ртутного столба в нем не достигнет 6 см. Закрывают кран *III* таким образом, чтобы регулятор давления и пробирка 9 не сообщались ни между собой, ни с атмосферой.

Создают в приборе необходимое для получения CO_2 давление. Для этого нагревают на водяной бане колбу 1 до тех пор, пока выделяющаяся из раствора бикарбоната натрия CO_2 не начнет выделяться через ртуть в регуляторе давления и в нем не установится атмосферное давление. Проверяют, действительно ли это так, осторожно соединяя краном *III* регулятор давления с пробиркой 9. Затем удаляют пробирку и прекращают нагревание колбы.

При охлаждении двуокись углерода поглощается раствором бикарбоната калия и за счет создающегося в колбе 1 разрежения в нее засасывается серная кислота из колбы 6. В результате реакции между серной кислотой и бикарбонатом калия начинается выделение двуокиси углерода.

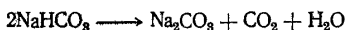
Примечание. Если в приборе установлено давление ниже требуемого, то после сильного понижения температуры может случиться, что этого давления будет недостаточно, чтобы вытеснить серную кислоту из колбы 6 в колбу 1.

В этом случае можно легко подогреть раствор бикарбоната калия* только в боковой насадке 5 (пропуская водяной пар через резиновую трубку, навитую на насадку) и получить требуемое давление.

Двуокись углерода, полученная в данном приборе, обладает большой степенью чистоты. Она может содержать пары воды, так как трудно поддается высушиванию. Следы паров воды можно удалить только повторной фракционированной возгонкой в высоком вакууме (см. стр. 249).

Термическое разложение бикарбоната натрия⁴

При нагревании бикарбоната натрия до 110—120 °C происходит разложение его, сопровождающееся выделением двуокиси углерода и паров воды:



Реактивы

Бикарбонат натрия, х. ч.

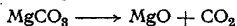
* В насадке 5 находится концентрированный раствор KHCO_3 , насыщенный двуокисью углерода.

Аппаратура

Разложение бикарбоната натрия проводят в круглодонной колбе из термостойкого стекла с отводной U-образной трубкой для конденсации паров воды (см. рис. 49, стр. 105). Горло колбы обогревают нагревательной спиралью или покрывают изоляционным материалом во избежание конденсации в нем паров воды. При стекании конденсата колба может лопнуть.

Получение. В колбу вводят химически чистый бикарбонат натрия и умеренно нагревают его пламенем горелки; U-образную отводную трубку охлаждают льдом, в ней конденсируется основная часть паров воды. Выделяющуюся двуокись углерода сушат пропусканием газа через колонки с безводным хлоридом кальция и с пятиокисью фосфора. Получают достаточно чистый газ. Для окончательной очистки применяют метод фракционированной возгонки, как описано ниже.

Чистую двуокись углерода можно получить разложением карбоната магния:



Разложение MgCO_3 проводят в трубке из тугоплавкого стекла, нагреваемой в трубчатой электропечи до температуры около 540°C .

Преимуществом этого метода является отсутствие паров воды в получаемой двуокиси углерода.

Очистка технической двуокиси углерода^{6, 7}

Обычно техническая двуокись углерода содержит $\sim 99\%$ CO_2 и примеси H_2O , CO , O_2 и N_2 , могут встречаться также примеси сернистых соединений — H_2S и SO_2 .

Эффективным методом очистки от CO , O_2 и N_2 является метод многократной фракционированной возгонки в высоком вакууме с откачкой неконденсирующихся газов. Предварительно из газа удаляют H_2S и SO_2 , пропуская газ через насыщенный раствор CuSO_4 и через раствор бикарбоната калия. Вместо раствора CuSO_4 рекомендуют применять для удаления H_2S раствор, состоящий из 100 объемных частей серной кислоты ($d_{40}^{20}=1,84$) и 3,3 объемных части 40%-ного водного раствора формалина. При промывке таким раствором из газа удаляются сернистые органические соединения и H_2S . Затем газ подают на установку, аналогичную применяемой для очистки сероводорода (см. рис. 64, стр. 152). Газ проходит через четыре U-образных трубки, охлаждаемые: первая до -20°C , вторая до -40°C и две следующие до -60°C , в которых вымораживается основная часть паров воды. Из последней трубки газ поступает в конденсатор, охлаждаемый жидким азотом, для вымораживания двуокиси углерода и остатков влаги.

Когда в конденсаторе накопится достаточное количество твердой двуокиси углерода, прекращают подачу газа и запаивают вводную трубку конденсатора. В оставшейся части установки (см. рис. 64, стр. 152), припаянной к отводной трубке конденсатора и состоящей из четырех U-образных трубок и второго конденсатора, создают высокий вакуум. Охлаждают трубки до -78°C и постепенно опускают из-под первого конденсатора сосуд с жидким азотом. Откачивают первую порцию газа и отбрасывают ее. Погружают второй конденсатор в жидкий азот и собирают среднюю фракцию, оставляя остаток в первом конденсаторе.

Пары воды удаляются очень трудно, поэтому необходима повторная (2—3 раза) возгонка двуокиси углерода.

Для наблюдения за скоростью возгонки перед вторым конденсатором присоединен на тройнике ртутный манометр длиной 80 см.

Для очистки технической двуокиси углерода химическими методами газ пропускают через раствор ацетата хрома (II) или через раствор сульфата ванадия (II) в присутствии амальгамированного цинка (см. стр. 241) для удаления основной части кислорода. Затем газ пропускают через раствор бикарбоната натрия для удаления кислых паров и для удаления сероводорода через насыщенный раствор CuSO_4 , или 1 М раствор KMnO_4 , или 1 М раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, или раствор, состоящий из 100 объемных частей H_2SO_4 ($d_4^{20}=1,84$) и 3,3 объемных части 40%-ного водного раствора формалина. Следы кислорода удаляют пропусканием предварительно высушенного газа через трубку с активной медью и закисью меди при температуре $170\text{--}200^{\circ}\text{C}$ (см. стр. 146). При таком способе очистки в газе остается примесь азота.

Хроматографические методы очистки — см. стр. 59—76.

Испытание чистоты

Степень чистоты получаемой двуокиси углерода устанавливают измерением давления паров при различных температурах или по плотности и по другим физическим константам (стр. 78).

Возможно испытание чистоты двуокиси углерода методом адсорбционной хроматографии на силикагеле после предварительного изучения оптимальных условий разделения двуокиси углерода и ожидаемых примесей. На хроматограмме чистой двуокиси углерода, полученной в этих условиях, должен появляться один пик, соответствующий по времени выделения двуокиси углерода (см. стр. 85—89).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1955.
2. A. Seidell, Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, v. I, Princeton (N. J.), Toronto, London, New York, 1958.
3. H. Reihlen, Ber., 72, 112 (1939).
4. A. Klemenс, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
5. R. Weber, Angew. Chem., 65, 136 (1953).
6. A. Klemenс, O. Bankowsky, Z. anorg. allg. Chem., 209, 225 (1932).
7. A. Stock, W. L. Wustrow, H. Lux, H. Ramser, Z. anorg. allg. Chem., 195, 140 (1931).

ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД

Цианистый водород HCN — бесцветный газ со своеобразным слабым запахом горького миндаля. Молекулярный вес 27,03. Молярный объем 22,34 л. Темп. кип. $+25,6^\circ\text{C}$; темп. пл. -14°C . Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 0,9359. Вес 1 л при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,2096 г. Жидкий цианистый водород смешивается во всех отношениях с водой, спиртом, эфиром и хлороформом.

Чистый цианистый водород устойчив и сохраняется длительное время. В присутствии щелочей, аммиака или воды цианистый водород быстро разлагается, особенно на свету, при этом образуются аммиак, муравьиная и щавелевая кислоты и выделяются коричневые хлопья азульминовой кислоты.

Цианистый водород горит на воздухе светлым фиолетовым пламенем.

Давление паров твердого и жидкого цианистого водорода в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	—29,40	—19,70	—15,15	—13,35	—8,12	—5,18	—1,20
Давление*, мм рт. ст.	50,24	95,49	128,75	140,40	181,70	209,15	251,78
Температура, $^\circ\text{C}$	+3,02	+6,89	+11,82	+16,73	+21,81	+25,60	
Давление*, мм рт. ст.	304,11	360,03	442,84	540,43	658,73	760,16	

* Давление паров при температуре от $-29,40$ до $-15,15^\circ\text{C}$ приведено по данным Перри и Портера; при температуре от $-13,35$ до $+25,60^\circ\text{C}$ — по данным Жокэ, Руервайи (см. ссылки 1 и 2, стр. 255).

При температуре плавления давление паров твердого цианистого водорода составляет 131,16 мм рт. ст.

Смеси цианистого водорода с воздухом взрывоопасны при содержании цианистого водорода от 5,6 объемн. % (нижний

предел взрываемости) до 12,8 объемн. % (верхний предел взрываемости).

Цианистый водород очень ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,0003 мг/л.

Разложение цианидов щелочных металлов серной кислотой¹⁻⁷

При действии серной кислоты на цианид калия или цианид натрия выделяется цианистый водород:

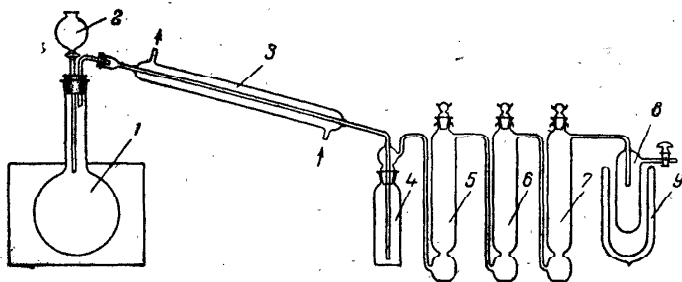
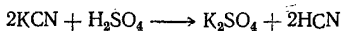


Рис. 88. Схема прибора для получения цианистого водорода: 1—реакционная колба; 2—капельная воронка; 3—холодильник; 4—промывная склянка с раствором H_2SO_4 ; 5—колонка с хлоридом кальция; 6, 7—колонки с пятиокисью фосфора; 8—конденсатор; 9—сосуд Дьюара.

Полученный газ высушивают и конденсируют. Примесь в газе является аммиак.

Реактивы

Цианид калия или цианид натрия.

Серная кислота, концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$).

Сульфат железа FeSO_4 .

Серная кислота, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, плавленный.

Аппаратура

Получение цианистого водорода проводят в приборе, показанном на рис. 88. Длинногорлая колба 1 емкостью 3 л плотно закрыта резиновой пробкой, в которую вставлена капельная воронка 2 емкостью 0,5 л и трубка, соединяющая колбу с водяным холодильником 3. Для улавливания аммиака и скопленного водяных паров служит промывная склянка 4, содержащая 50 мл 10%-ного раствора серной кислоты. Для высушивания газ проходит через колонки 5, 6 и 7, каждая длиной 30 см, диаметром 3 см. Первая колонка содержит плавленный хлорид кальция, а две другие пятиокись фосфора. Затем газ конденсируется в приемнике 8.

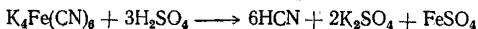
Получение. Вследствие сильной ядовитости цианистого водорода получение его можно проводить только в вытяжном шкафу с хорошей тягой. Необходимо соблюдать в работе большую тщательность и осторожность, так как при малых концентрациях цианистого водорода запах его не ощущается.

В колбу 1 прибора (см. рис. 88) наливают 200 мл воды и прибавляют 500 г концентрированной серной кислоты и 10 г сульфата железа (II). Перемешивают полученную смесь, при этом она разогревается. После того как смесь примет температуру $\sim 90^\circ\text{C}$, колбу помещают на водяную баню ($80\text{--}90^\circ\text{C}$) и, опустив в нее несколько стеклянных бус, соединяют с остальными частями установки. Слянку 4 и колонки 5, 6 и 7 помещают на водяную баню, нагреваемую до 50°C , а приемник 8 — в баню со смесью льда и поваренной соли (температура около -10°C). В капельную воронку наливают свежеприготовленный раствор из 500 г цианида натрия в 600 мл воды и медленно приливают этот раствор к раствору в колбе 1. Все количество раствора приливают за 30—40 мин, при этом поддерживают температуру бани под колбой 1 около $80\text{--}90^\circ\text{C}$. Затем нагревают водяную баню до кипения и отгоняют из колбы оставшийся в ней цианистый водород еще в течение 20—30 мин. Аммиак и большая часть водяных паров, сконденсировавшихся в холодильнике 3, улавливаются в промывной склянке 4, содержащей раствор серной кислоты. Дальнейшее высушивание газа происходит в колонках 5, 6 и 7. После высушивания газ конденсируется в приемнике 8.

Если требуется цианистый водород очень высокой степени чистоты, полученный газ подвергают фракционированной дистилляции. Для этого испаряют сконденсированный газ в приемник, охлаждаемый жидким азотом, и, попеременно расплавляя и снова замораживая цианистый водород, откачивают с помощью вакуумного насоса неконденсирующиеся газы. Эту операцию повторяют до тех пор, пока остаточное давление неконденсирующихся газов (при охлаждении жидким азотом) не будет равным нулю. После этого проводят фракционную перегонку в вакууме, контролируя чистоту отдельных фракций методом измерения давления насыщенного пара при 0°C . Если перед фракционной перегонкой и после нее давление пара не изменяется, газ чистый.

Разложение ферроцианида калия серной кислотой^{7, 8}

Ферроцианид калия разлагается при действии серной кислоты с выделением цианистого водорода:



Реактивы

Ферроцианид калия $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Серная кислота, концентрированная ($d_{4}^{20} = 1,84$).

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Аппаратура

Получение цианистого водорода проводят в приборе, показанном на рис. 89. Круглодонную колбу 1 плотно закрывают резиновой пробкой, в отверстия которой вставлены трубка, соединенная со ртутным затвором 2, и трубка 3 диаметром 1 см, длиной 40 см, служащая обратным холодильником.

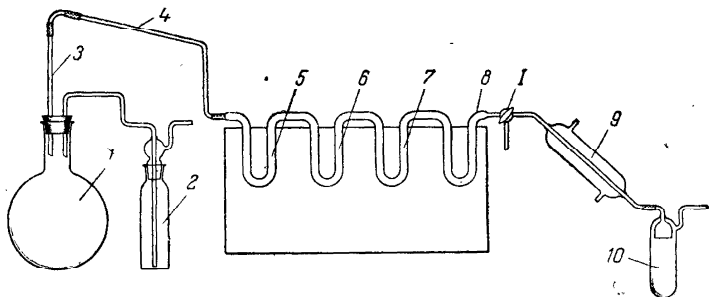


Рис. 89. Схема прибора для получения цианистого водорода:

1—реакционная колба; 2—предохранительный ртутный затвор; 3—воздушный холодильник; 4—соединительная трубка; 5, 6—трубки с хлоридом кальция; 7, 8—трубки с пятиокисью фосфора; 9—холодильник; 10—приемник-конденсатор; 1—трехходовой кран.

Трубка 3 соединена посредством более узкой трубки 4 с четырьмя U-образными трубками 5, 6, 7, 8, каждая длиной 30 см и диаметром 3 см. Трубки 5, 6 наполнены плавленным хлоридом кальция, трубки 7, 8 — пятиокисью фосфора; они служат для высушивания газа. Для того чтобы в трубках не конденсировался цианистый водород, их помещают в водяную баню при температуре $40^\circ C$. Газ после высушивания поступает в холодильник 9, где он конденсируется, и затем собирается в сосуде 10, охлаждаемом смесью льда и соли (температура около $-10^\circ C$). С помощью трехходового крана 1 колбу 1 соединяют с конденсатором или со сбросной линией.

Получение. В колбу 1 прибора (см. рис. 89) помещают 200 г слегка измельченных кристаллов ферроцианида калия и приливают предварительно охлажденную смесь 160 г концентрированной серной кислоты и 280 мл воды. Колбу закрывают пробкой и собирают установку, как показано на схеме. Затем колбу 1 нагревают на песчаной бане до $40\text{--}50^\circ C$. Выделяющийся газ конденсируется в приемнике 10.

В случае необходимости полученный цианистый водород подвергают фракционированной дистилляции, как описано выше.

Испытание чистоты

Чистоту цианистого водорода проверяют, измеряя с помощью ртутного манометра давление насыщенного пара HCN в сконденсированном состоянии, при 0°C. При этом поступают, как описано на стр. 82.

Давление насыщенного пара чистого цианистого водорода при 0°C равно 265 мм рт. ст.

Хранение

Вследствие склонности к полимеризации цианистый водород не рекомендуется хранить в течение длительного времени. Некоторое время можно сохранять его в отсутствие влаги в запаянном сосуде над хлоридом кальция или в сконденсированном состоянии в приемнике, снабженном кранами и помещенном в холодильный шкаф.

Получение цианистого водорода HC^{13}N описано в литературе⁹.

ЛИТЕРАТУРА

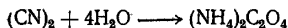
1. J. Perry, F. Porter, J. Am. Chem. Soc., 48, 299 (1926).
2. W. Giaque, R. Ruehrwein, J. Am. Chem. Soc., 61, 2626 (1939).
3. K. Slotta, Ber., 67, 1028 (1934).
4. А. Е. Кретов, Кальций-цианамид и продукты его переработки, Госхимтехиздат, 1934.
5. Дж. Г. Бьюкенен, Цианистые соединения и их анализ, Госхимтехиздат, 1933.
6. Г. Келлер, Технология цианнстых соединений, ОНТИ, Харьков—Киев, 1934.
7. А. Клемпе, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien 1948.
8. L. Gattermann, Lieb. Ann., 357, 318 (1907).
9. C. Hutchinson, D. Stewart, H. Urey, J. Chem. Phys., 7, 34 (1939).

ДИЦИАН (ЦИАН)

Дициан $(\text{CN})_2$ — бесцветный газ с резким запахом. Молекулярный вес 52,04. Молярный объем 22,26 л. Темп. кип. —21,15°C; темп. пл. —27,83°C. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,337 г. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,8077. Плотность в сжиженном состоянии при температуре кипения 0,9537 г/см³.

В одном объеме воды при 30 °С растворяется 350 мл газа; в одном объеме этилового спирта при 20 °С — 2600 мл газа; в одном объеме диэтилового эфира при 20 °С — 500 мл газа.

Водный раствор дициана неустойчив и разлагается при хранении, образуя в основном оксалат аммония



а также формиат аммония, цианистый водород, мочевины и азульминовую кислоту; последняя окрашивает раствор в коричневатый цвет.

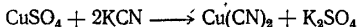
Давление паров твердого и жидкого дициана в зависимости от температуры¹:

Температура, °С	—70,68	—70,44	—62,91	—57,80	—53,01
Давление, мм рт. ст.	18,02	18,42	37,40	58,61	87,60
Температура, °С	—48,06	—43,15	—38,05	—32,99	—27,83
Давление, мм рт. ст.	130,23	189,60	275,33	391,91	553,60
Температура, °С	—25,75	—22,79	—21,15	—20,03	
Давление, мм рт. ст.	612,52	704,52	760	799,88	

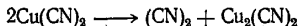
Дициан очень ядовит! Предельно допустимая концентрация дициана в воздухе не установлена. По литературным данным*, токсичность дициана меньше токсичности цианистого водорода.

Взаимодействие цианида калия и сульфата меди¹⁻⁵

К раствору сульфата меди прибавляют насыщенный раствор цианида калия или цианида натрия:



Образующийся желтый цианид меди (II) тотчас же разлагается с отщеплением дициана и переходит в белый цианид меди (I):



Последний растворяется в избытке цианида калия, образуя бесцветное комплексное соединение:



Примесями в газе, полученном этим способом, являются двуокись углерода, цианистый водород, водяные пары, воздух.

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. II, Госхимиздат, 1954, стр. 259.

Реактивы

Цианид калия, ч. д. а., насыщенный при комнатной температуре раствор.

Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, х. ч., 30%-ный раствор.

Хлорид кальция, х. ч., плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Хлорид железа (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ х. ч., 25%-ный раствор (в расчете на безводную соль).

Аппаратура

Реакционную колбу (см. рис. 2, а, стр. 13), снабженную капельной воронкой, соединяют последовательно с конденсатором, служащим для удаления основного количества влаги из газа в виде конденсата, и с двумя колонками, наполненными соответственно плавленным хлоридом кальция и пятиокисью фосфора для тщательного высушивания газа.

Для дальнейшей очистки дициан сжижают в конденсаторе, охлаждаемом до низкой температуры, и с помощью вакуум-насоса откачивают несконденсированные газы (в основном воздух и двуокись углерода).

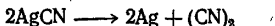
Получение. В колбу (см. рис. 2, а, стр. 13) наливают 30%-ный раствор сульфата меди, а в капельную воронку насыщенный раствор цианида калия. Включив вакуум-насос, эвакуируют установку и к раствору в колбе постепенно прибавляют раствор цианида калия. Сразу начинается выделение дициана. Скорость выделения дициана регулируют добавлением раствора цианида калия. Если реакция замедляется, реакционную колбу нагревают на водяной бане. Выделяющийся газ, содержащий до 20% двуокиси углерода⁴, проходит через конденсатор, охлаждаемый в бане со льдом и поступает в колонки, содержащие плавленный хлорид кальция и пятиокись фосфора. Высушенный газ поступает в конденсатор, погруженный в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью из твердой углекислоты и ацетона, имеющей температуру около -55°C , где он конденсируется в твердом состоянии. Несконденсированные газы (двуокись углерода, воздух) откачивают с помощью насоса. Для удаления несконденсированных газов, растворенных в твердом дициане, конденсатор нагревают так, чтобы находящийся в нем дициан расплавился и превратился в жидкость; при этом растворенные газы выделяются. Снова переводят дициан в твердое состояние, охлаждая конденсатор до -55°C , и откачивают газ над твердым дицианом. Описанную операцию выделения и откачивания растворенных несконденсированных газов повторяют 2—3 раза. В случае необходимости проводят дополнительную очистку газа с помощью прибора для фракционированной дистилляции в вакууме (см. рис. 91, стр. 260).

Примечание. Образовавшийся при реакции между цианидом калия и сульфатом меди (II) цианид меди (I) может быть снова использован для получения дициана. При этом поступают следующим образом. По окончании выделения газа сливают жидкость с выпавшего осадка $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ и к влажному

осадку прибавляют 25%-ный раствор хлорида железа (III) из расчета 1,9 вес. ч. раствора на 2 вес. ч. взятого раствора сульфата меди (II). Выделяющийся газ (дициан) содержит значительно меньшие количества двуокиси углерода, чем газ, полученный вначале; его конденсируют и очищают, как описано выше.

Термическое разложение цианида серебра⁴⁻⁸

Цианид серебра при нагревании до температуры в пределах от 330 до 380 °C разлагается, и при этом выделяется газообразный дициан:



Примесями в газе, полученном методом термического разложения цианида серебра, являются твердый, окрашенный в коричневый цвет полимер, так называемый парациан, и следы воздуха.

Реактивы

Цианид калия, ч. д. а., насыщенный раствор.

Аммиак, водный раствор ($d_{40}^{20} = 0,88$).

Пятиокись фосфора, возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Нитрат серебра, х. ч. или ч. д. а., насыщенный раствор.

Цианид серебра. К насыщенному раствору нитрата серебра приливают рассчитанное количество насыщенного раствора цианида калия, необходимое для осаждения цианида серебра.

Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в водном растворе аммиака ($d_{40}^{20} = 0,88$) при нагревании. После охлаждения раствора из него выделяются белые блестящие кристаллические листочки цианисто-аммиачного комплекса серебра. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают дважды из водного раствора аммиака, после чего их нагревают в течение 12 ч в сушильном шкафу при 140 °C для удаления влаги и аммиака. Полученный продукт представляет собой светло-коричневый порошок, нечувствительный к действию света.

Аппаратура

Прибор для получения дициана термическим разложением цианида серебра показан на рис. 90. Круглодонная реакционная колба 1, изготовленная из стекла пирекс или молибденового, содержащая цианид серебра, соединена с трубкой 3 диаметром 3 см, длиной 30 см, наполненной пятиокисью фосфора для высушивания выделяющегося газа. Высушенный газ конденсируется в конденсаторе 4; во избежание забивки входной трубки конденсатора твердым дицианом она должна иметь диаметр не менее 10—12 мм.

Получение. В реакционную колбу 1 (см. рис. 90) помещают приготовленный цианид серебра и, включив вакуум-насос, эвакуируют установку. Одновременно нагревают колбу, для чего ее помещают в песчаную баню, нагреваемую горелкой, или в баню с расплавленной смесью нитрата калия и нитрата натрия. Цианид серебра нагревают до 140 °C и при этой температуре выдерживают 30 мин, откачивая с помощью насоса выде-

ляющиеся газы (водяные пары, аммиак, воздух). Затем продолжают медленно нагревать колбу с цианидом серебра, не прекращая откачивания газов. При 330°C начинается заметное выделение дициана; равномерный и энергичный поток газа выделяется при температуре около 380°C . Эту температуру поддерживают до полного разложения цианида серебра и прекращения выделения газа. Скорость образования дициана контролируют с помощью манометра 2; давление выделяющегося

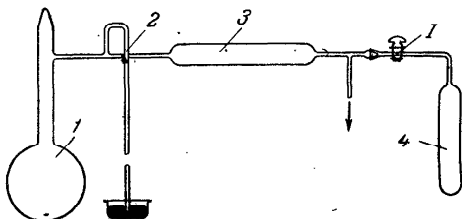


Рис. 90. Схема прибора для получения дициана из цианида серебра:

1—реакционная колба с цианидом серебра; 2—манометр; 3—трубка с пятиокисью фосфора; 4—конденсатор; 5—кран.

газа должно составлять около 400 мм рт. ст. Образующийся газ после высушивания пятиокисью фосфора в трубке 3 конденсируется в приемнике 4, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона. Когда выделение газа прекращается (что можно наблюдать по манометру 2, при закрытом кране 5), удаляют баню и отъединяют конденсатор 4 с твердым дицианом. Для дальнейшего высушивания и очистки газа конденсатор присоединяют к установке (см. рис. 91, стр. 260) для фракционированной дистилляции в вакууме.

Примечание. Рекомендуют иногда в литературе метод получения дициана, основанный на термическом разложении цианида ртути (I)^{3, 5, 6} сходен с методом получения его из цианида серебра, но имеет некоторые существенные недостатки. Для диссоциации цианида ртути необходимо поддерживать более высокую температуру (около 500°C), при которой происходит образование значительных количеств парацiana и других примесей, загрязняющих газ; кроме того, при температуре около 500°C одновременно происходит сублимация исходного цианида ртути.

Очистка дициана и испытание его чистоты

Схема установки для очистки дициана от примесей методом фракционированной дистилляции показана на рис. 91.

Дициан, испаряемый из конденсатора 1, поступает для высушивания в трубку 2 с пятиокисью фосфора (диаметр трубки

плавления дициана, с помощью охлаждающей смеси из твердой углекислоты и ацетона требует внимания экспериментатора. Кроме того, надо учесть, что жидкий дициан затвердевает и возгоняется, если испарение происходит быстро. Поэтому при дистилляции необходимо поддерживать температуру лишь на несколько градусов выше температуры плавления дициана ($-27,83^{\circ}\text{C}$) и испарение проводить с небольшой скоростью.

Содержание примесей в газе после очистки методом фракционной дистилляции составляет не более 0,005 мол. %. Для контроля чистоты отдельных фракций часть их конденсируют в сосудах 7 и 8 и сравнивают давление паров образцов, погружая сосуды 7 и 8 в один и тот же сосуд Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона.

Если давление паров двух фракций не отличается, т. е. последующее фракционирование не влияет на изменение давления паров, можно считать, что газ чист.

Отсутствие неконденсирующихся газов (кислорода и азота) в дициане можно установить следующим образом. Конденсатор с твердым дицианом погружают в сосуд Дьюара с жидким воздухом, при этом на манометре не должно быть отмечено остаточное давление.

Для испытания чистоты дициана можно также использовать измерение давления паров жидкой фазы и определение температуры плавления.

Хранение

Дициан можно сохранять в сконденсированном состоянии или в газообразном — над ртутью.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. McNorris, R. Badger, J. Am. Chem. Soc., 55, 1954 (1933),
2. L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. 2, Stuttgart, 1937, S. 259.
3. H. Braun, Th. Asch, Z. physik. Chem., 14, B, 18 (1931).
4. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
5. R. Cook, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1935, 1001.
6. R. Ruehrwein, W. Giaquie, J. Am. Chem. Soc., 61, 2940 (1939).
7. J. Terwen, Z. physik. Chem., 91, 469 (1916).
8. J. Perry, D. Bardwell, J. Am. Chem. Soc., 47, 2629 (1925).

ХЛОРИСТЫЙ ЦИАН (ЦИАНХЛОРИД)

Хлористый циан CNCl — легко сжижаемый газ с сильным раздражающим запахом; вызывает слезотечение. Молекулярный вес 61,47. Темп. кип. $+13,1^\circ\text{C}$; темп. пл. $-6,5^\circ\text{C}$. Плотность при 0°C (в жидком состоянии) $1,222 \text{ г/см}^3$. При 0°C и 760 мм рт. ст. в 1 объеме воды растворяется 25 объемов газа; в 1 объеме диэтилового эфира — 50 объемов; в одном объеме этилового спирта — 100 объемов хлористого циана.

В водных растворах хлористый циан медленно гидролизуетс $\ddot{\text{я}}$ с образованием хлорида аммония и двуокиси углерода. Хлористый циан полностью разлагаетс $\ddot{\text{я}}$ при действии едких щелочей с образованием солей соляной и циановой кислот. В присутствии минеральных кислот происходит полимеризация, причем образуется тример — хлористый цианур $(\text{CN})_3\text{Cl}_3$. Хорошо очищенный хлористый циан может сохраняться в течение длительного времени даже на прямом солнечном свете; при этом полимеризация не наблюдается.

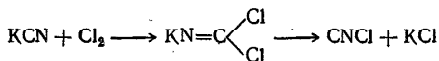
Давление паров хлористого циана в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$. . .	$-32,64$	$-30,65$	-20	-10	0	$+10$	$+20$
Давление, мм рт. ст.	58,60	60,10	148,21	270,51	441,11	681,92	1001,87
Температура, $^\circ\text{C}$. . .	$+30$	$+40$	$+50$	$+60$	$+70$	$+75$	
Давление, мм рт. ст.	1427,43	1987,96	2919,29	3664,24	4873,19	5594,58	

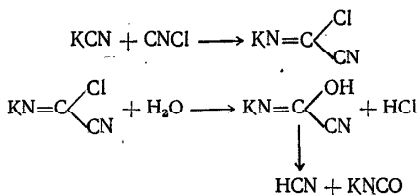
Хлористый циан очень ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена. По литературным данным¹, физиологическое действие хлористого циана сходно с действием цианистого водорода, но помимо общетоксического действия, он обладает резко выраженными раздражающими свойствами.

Взаимодействие цианида калия и хлора¹⁻¹²

На раствор цианида калия действуют газообразным хлором или насыщенной хлорной водой:



В присутствии избытка цианида калия реакция может идти с образованием цианистого и хлористого водорода:



При этом раствор окрашивается в коричневый цвет вследствие появления в нем продуктов полимеризации циановой кислоты HNCO .

При последующей очистке полученного хлористого циана методом фракционированной дистилляции полностью отделить цианистый водород обычно не удастся; поэтому в процессе получения газа необходимо избегать избытка цианида калия.

Примесями в газе являются хлор, цианистый водород и хлористый водород.

Реактивы

Сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Цианид калия или цианид натрия.

Хлор, газообразный из баллона или полученный в лабораторных условиях.

Оксид цинка.

Карбонат кальция.

Хлорид кальция, плавленный.

Аппаратура

Получение хлористого циана ведут в приборе, показанном на рис. 92. Реакцию проводят в круглодонной колбе 1, помещенной в баню со льдом. По окончании реакции образовавшийся в колбе 1 хлористый циан перегоняют сначала в колбу 3 со взвесью CaCO_3 и ZnO в воде, где он очищается от примесей, а затем для конденсации из колбы 3 в приемник 6, охлаждаемый до $-10, -12^\circ\text{C}$. Колба 3 снабжена обратным холодильником 4, благодаря чему значительная часть водяных паров, увлекаемых выделяющимся хлористым цианом, конденсируется и возвращается обратно в колбу. Для дальнейшего высушивания газа служит большая U-образная трубка (или колонка) 5, наполненная прокаленным хлоридом кальция.

Если по условиям проводимой работы необходимо получить газ высокой чистоты, применяют метод перегонки в вакууме. Применяемая в этом случае установка для получения и очистки хлористого циана показана на рис. 93.

Реакционная колба 1 посредством стеклянной трубки с трехходовым краном II соединена с колбой 3, содержащей взвесь CaCO_3 и ZnO в воде. Во время проведения реакции кран II устанавливают таким образом, чтобы избыточный хлор, не вошедший в реакцию, выделялся через отросток крана II, не попадая в последующую часть установки. Полученный газ после высушивания в трубке 4 с плавленным хлоридом кальция конденсируют в приемнике 5, а затем перегоняют из него последовательно в конденсатор

ры 6, 8, 9. Для создания в установке вакуума во время перегонки служит масляный вакуумный насос (на рисунке не показан), присоединяемый к выходной трубке конденсатора 9.

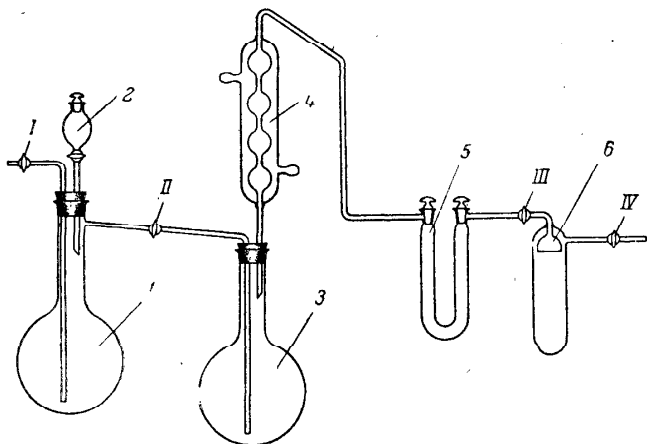


Рис. 92. Схема прибора для получения хлористого циана:

1—реакционная колба; 2—капельная воронка; 3—колба со взвесью окиси цинка и карбоната кальция; 4—обратный холодильник; 5—трубка с CaCl_2 ; 6—конденсатор; I—IV—краны.

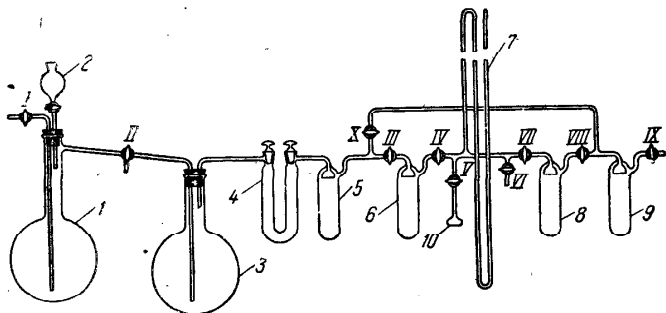


Рис. 93. Схема прибора для получения и очистки хлористого циана:

1, 3—колбы; 2—капельная воронка; 4—трубка с CaCl_2 ; 5, 6, 8, 9—конденсаторы; 7—манометр; 10—сосуд для измерения давления паров отдельных фракций; I—X—краны.

Получение. В реакционную колбу 1 прибора для получения хлористого циана (см. рис. 92 или рис. 93) наливают раствор 22 г сульфата цинка в 100 г воды и охлаждают до 0°C , поме-

стив колбу в баню со смесью льда и воды. Затем к раствору в колбе приливают охлажденный до 0°C раствор 20 г цианида калия или цианида натрия в 100 г воды; при этом образуется осадок цианида цинка. Плотнo соединяют все части установки между собой и пропускают через колбу хлор до тех пор, пока осадок не растворится. При пропускании хлора смесь в колбе охлаждают до 0°C , для чего колбу помещают в баню со смесью льда и воды. Образовавшийся хлористый циан находится в реакционной колбе при температуре около 0°C в сконденсированном состоянии.

Если выделение и очистку хлористого циана проводят на приборе, показанном на рис. 92, то поступают следующим образом. Колбу 3, в которой находится взвесь 5 г карбоната кальция и 5 г окиси цинка в 600 мл воды, помещают в баню со льдом и охлаждают ее содержимое до 0°C . Затем нагревают колбу 1 на водяной бане приблизительно до 40°C . Хлористый циан отгоняется в колбу 3 и конденсируется в псй. В этой колбе его выдерживают в течение 12 ч при 0°C для поглощения примеси хлористого и цианистого водорода. Затем хлористый циан отгоняют при нагревании колбы 3 на водяной бане до 40°C через осушительную трубку 5 с плавным хлоридом кальция в приемник 6, охлаждаемый до -10 , -12°C (смесь льда и поваренной соли или твердой углекислоты и ацетона), где он конденсируется. Для более тщательного высушивания к сжиженному хлористому циану прибавляют еще некоторое количество плавленного или прокаленного хлорида кальция.

При очистке хлористого циана методом фракционированной перегонки в вакууме применяют установку, показанную на рис. 93. Газ, сконденсированный в колбе 1, выделяют при нагревании, как описано выше, и после высушивания плавленным хлоридом кальция в трубке 4 собирают его в приемнике 5, охлаждаемом смесью твердой углекислоты с ацетоном. Затем закрывают кран III, открывают краны IX и X и, включив вакуумный насос, отгоняют при этой температуре (приблизительно -80°C) предварительный погон, содержащий в основном хлор. Закрывают кран X, открывают кран III и помещают конденсатор 5 в баню со льдом, а конденсатор 6 в сосуд Дьюара с жидким воздухом; при этом большая часть хлористого циана перегоняется в конденсатор 6. Необходимо следить, чтобы в конденсаторе 5 оставалась жидкая фаза и испарение хлористого циана не шло до конца. Остаточный газ из конденсатора 5 откачивают (кран III закрыт, краны X и IX открыты).

Точно таким же образом проводят перегонку хлористого циана из конденсатора 6 в конденсатор 8, поместив конденса-

тор 6 в баню со льдом, а конденсатор 8 в сосуд Дьюара с жидким воздухом, и откачивая остаточную фракцию из конденсатора 6 с помощью вакуумного насоса.

Испытание чистоты

Чистоту отдельных фракций хлористого циана проверяют, измеряя давление паров каждой фракции при 0°C . Для этого в сосуде 10 (см. рис. 93), погруженном в сосуд Дьюара со смесью льда и воды, конденсируют при 0°C небольшое количество хлористого циана и с помощью манометра 7 отмечают давление насыщенного пара данной фракции. Давление насыщенного пара чистого хлористого циана при 0°C равно 441 мм рт. ст. Если необходимо, процесс перегонки в вакууме повторяют.

Хранение

Хлористый циан можно сохранять в сконденсированном состоянии при охлаждении смесью льда и соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. З. Соборовский, Г. Ю. Эпштейн, Химия и технология боевых химических веществ, Оборонгиз, 1938.
2. Л. З. Соборовский, А. Я. Якубович, Синтезы отравляющих веществ, Оборонгиз, 1938.
3. Синтезы органических препаратов, под ред. А. В. Кирсанова и П. Н. Рабиновича, т. I, Госхимтехиздат, 1932.
4. А. Е. Кретов, Кальций-цианамид и продукты его переработки, Госхимтехиздат, 1934.
5. Дж. Бьюкенен, Цианистые соединения и их анализ, Госхимтехиздат, 1933.
6. A. Hantzsch, L. Mai, Ber., 28, 2471 (1895).
7. E. Zappi, Bull. Soc. chim. Belg., [4], 47, 453 (1930).
8. A. Klemenc, G. Wagner, Z. anorg. allg. Chem., 235, 427 (1938).
9. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
10. W. Jennings, W. Scott, J. Am. Chem. Soc., 41, 1241 (1919).
11. C. Price, J. Soc. Chem. Ind., 39, 98 (1920).
12. Неорганические синтезы, Сборник II, Издательский, 1951.

ТЕТРАГИДРИД КРЕМНИЯ (МОНОСИЛАН)

Моносилан SiH_4 — бесцветный газ, имеющий при разбавлении слабый характерный запах, напоминающий запах сурьмянистого водорода; в больших концентрациях пахнет очень неприятно. Молекулярный вес 32,12. Темп. кип. $-111,2^{\circ}\text{C}$;

темпер. пл. $-184,6^{\circ}\text{C}$. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,4469 г. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,120. Плотность жидкого силана при температур. кип. $0,557\text{ г/см}^3$, при температур. пл. $0,675\text{ г/см}^3$.

На воздухе моносилан воспламеняется со взрывом. При нагревании до $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ разлагается с большой скоростью.

Давление паров жидкого тетрагидрида кремния в зависимости от температуры:

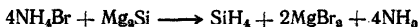
Температура, $^{\circ}\text{C}$. . .	$-179,9$	$-169,9$	$-159,9$	$-149,9$	$-139,9$	$-134,9$
Давление, мм рт. ст.,	0,8	2,8	10,8	35,5	94	146

Температура, $^{\circ}\text{C}$. . .	$-129,9$	$-124,9$	$-119,9$	$-114,9$	$-111,9$	$-110,9$
Давление, мм рт. ст.	219	314	444	606	728	771

Взаимодействие силицида магния с бромидом аммония в жидком аммиаке¹⁻¹¹

Силицид магния взаимодействует с бромидом аммония в среде жидкого аммиака (при -33°C) с выделением смеси моносилана SiH_4 , дисилана Si_2H_6 (около 3%) и незначительного количества трисилана Si_3H_8 (около 0,01% от общего выхода силанов); кроме того, образуется водород (20—30%). Общий выход силанов по данному методу составляет 70—80%.

Уравнение основной реакции:



Механизм протекающих реакций изучен недостаточно. Основными факторами, влияющими на общий выход силанов, а также на выходы моносилана и дисилана являются температура реакции и состав силицида магния.

Если силицид магния готовят сплавлением при $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$, он представляет собой в основном Mg_2Si и получаемый газ состоит почти полностью из моносилана. Сплав, полученный при более высоких температурах, содержит Mg_3Si_2 и MgSi . В этом случае образующийся газ содержит незначительные количества дисилана. Силицид, полученный при температуре выше 1000°C , не активен; он выделяет очень мало силанов или совсем их не выделяет. По-видимому, при очень высоких температурах силицид магния разлагается на элементы.

Реактивы

Магний металлический, порошкообразный.

Кремний, порошкообразный.

Аммиак, газообразный, из баллона.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Силицид магния. Тонко измельченные порошки кремния и магния в соотношении 1:2 смешивают и переносят в лодочку из стали (не содержа-

шей углерода) шириной 1,5 см, длиной 30 см; последнюю помещают в трубку из тугоплавкого стекла и нагревают не менее 24 ч в трубчатой электрической печи до 500 °С. До начала нагревания через трубку пропускают водород для вытеснения из нее воздуха и затем продолжают пропускать водород в течение всего времени протекания реакции. Силицид магния охлаждают в токе водорода и удаляют из печи. Он представляет собой бледно-голубой порошок, не изменяющийся в присутствии воздуха и влаги.

Аппаратура

Для получения моносилана применяют прибор, описанный для получения германов (см. рис. 95, стр. 276), но с некоторыми изменениями, связанными с чрезвычайно высокой реакционной способностью силанов по отношению к воде и кислороду. Так, сборник 6 заменяют промывной склянкой с водой (воду предварительно кипятят для удаления растворенных газов и слабо подкисляют соляной кислотой для предотвращения разложения силанов). После промывания водой (для удаления аммиака) смесь силанов и водорода проходит через большую трубку с пятиокисью фосфора и затем поступает в конденсатор, охлаждаемый жидким азотом. Несконденсированный газ (водород) откачивают вакуум-насосом; для улавливания силанов, которые могут быть унесены из первого (по ходу газа) конденсатора, перед насосом дополнительно включают несколько конденсаторов, охлаждаемых жидким азотом.

Ввиду взрывоопасности силанов прибор необходимо защитить металлической сеткой или экраном.

Получение. В реакционной трубке 1 (см. рис. 95, стр. 276) конденсируют аммиак, помещая ее в сосуд Дьюара со смесью сухого льда и ацетона, имеющей температуру -33 , -34 °С, и прибавляют бромид аммония с избытком 50% от стехиометрического количества. Силицид магния помещают в боковой сосуд 2, который свободно вращается вокруг своей оси с помощью пришлифованного соединения; при этом силицид поступает в раствор бромида аммония. Реакция начинается сразу, как только силицид магния попадает в раствор бромида аммония. Для перемешивания реакционной смеси через трубку 3 пропускают небольшой поток аммиака.

Если выделение газа происходит очень бурно, его замедляют, создавая с помощью ртутного затвора 5 противодавление, равное 250 мм рт. ст.; для этого поднимают уровень ртути в затворе. Газ медленно пропускают через промывную склянку с водой и трубку с пятиокисью фосфора и конденсируют в приемнике, охлаждаемом жидким азотом.

Для конденсации силанов не рекомендуется использовать жидкий воздух, чтобы избежать опасности взрывов в случае поломки аппаратуры⁴.

Для отделения моносилана от более высококипящих гомологов проводят их разделение методом фракционированной конденсации в вакууме. Жидкую смесь очень медленно испаряют при температуре около -120 °С, откачивая газы (давление газов в системе 20 мм рт. ст.) и пропуская их последова-

тельно через приемник с температурой -150°C и приемник, охлаждаемый жидким азотом. В первом приемнике конденсируются дисилан и трисилан, во втором — моносилан.

Испытание чистоты

Для испытания чистоты моносилана измеряют давление его паров при различных температурах (обычно при трех температурах) и по кривой зависимости давления насыщенного пара от температуры находят температуру кипения.

Хранение

Газ сохраняют в стеклянных сосудах над ртутью. В качестве запорных устройств могут быть использованы стеклянные краны, смазанные вакуумной смазкой (на основе каучука и парафина), или ртутные затворы.

По литературным данным^{5, 7, 8}, газ можно сохранять более трех лет.

Литература — см. стр. 270.

Гексагидрид кремния (дисилан)

Дисилан Si_2H_6 — бесцветный газ с сильным очень неприятным запахом. Молекулярный вес 62,22. Темп. кип. $-14,2^{\circ}\text{C}$, темп. пл. -132°C . Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,18. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,8653 г.

При комнатной температуре дисилан устойчив; лишь при 300°C он разлагается с образованием жидкости и коричневого твердого вещества. На воздухе дисилан воспламеняется с сильным взрывом. При проникновении воздуха в сосуды, наполненные Si_2H_6 , происходят сильные взрывы.

Давление паров жидкого гексагидрида кремния в зависимости от температуры:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	-118	-110	-100	-90	-80,3	-70,1
Давление, мм рт. ст.	1	2,0	4,5	10,5	22,5	44,5
Температура, $^{\circ}\text{C}$	-61,5	-49,3	-37,0	-28,5	-17,5	-15,7
Давление, мм рт. ст.	81	157	290	420	650	725

Взаимодействие силицида магния с бромидом аммония в жидком аммиаке¹⁻¹¹

Дисилан выделяют из смеси силанов, полученной, как описано выше (см. стр. 268). Для увеличения выхода дисилана приготовление силицида магния проводят при $700-750^{\circ}\text{C}$. Вы-

ход дисилана в этом случае составляет 10—11% от общего выхода силанов.

Газовую смесь, освобожденную от основной массы моносилана, подвергают фракционированной разгонке при температуре от -120 до -115°C ; при этом отгоняется дисилан в смеси с небольшим количеством моносилана. Затем при температуре от -105 до -100°C отгоняют чистый дисилан, контролируя его чистоту по давлению паров жидкой фазы.

Сохраняют, как и моносилан.

Другие методы получения^{5, 6, 12}

Применявшийся ранее (до 30-х годов) метод получения силанов, основанный на действии соляной кислоты на силицид магния, в настоящее время почти не используется. По этому методу общий выход силанов составляет 22—25%. В этом количестве SiH_4 составляет 40%, Si_2H_6 — 30% и высшие силаны (Si_3H_8 , Si_4H_{10} , Si_5H_{12} , Si_6H_{14}) — 30%.

Разложение силицида магния проводят в обычной аппаратуре, прибавляя силицид к кислоте. Для разделения смеси используется метод фракционированной дистилляции, для установления чистоты отдельных фракций — метод измерения давления паров жидкой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

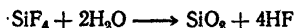
1. Ch. Kraus, E. Karney, J. Am. Chem. Soc., 52, 4031 (1931).
2. Ch. Kraus, G. Brown, J. Am. Chem. Soc., 56, 765 (1934).
3. G. Gire, *Compt. rend.*, 196, 1404 (1933).
4. W. Johnston, S. Isenberg, J. Am. Chem. Soc., 57, 1349 (1935).
5. A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Ithaca, New York, 1933.
6. A. Stock, C. Somieski, *Ber.*, 49, 111 (1916).
7. H. Emeléus, K. Stewart, J. Chem. Soc., 1935, 1182.
8. I. Pearson, P. Robinson, J. Chem. Soc., 1934, 736.
9. С. Г. Мокрушин, Е. И. Крылов, *ЖОХ*, 4, 577 (1934).
10. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски, *Силиконы*, Госхимиздат, 1960.
11. Е. А. Андрианов, *Кремнийорганические соединения*, Госхимиздат, 1955.
12. A. Stock, *Z. Elektrochem.*, 32, 341 (1926).

ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ (ТЕТРАФТОРИД КРЕМНИЯ)

Четырехфтористый кремний SiF_4 — бесцветный газ. Молекулярный вес 104,08. Молярный объем 22,41 л. Темп. кип. (возгонки) $-95,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$; темп. пл. $-90,2^{\circ}\text{C}$. Плотность по воздуху

при 0 °C и 760 мм рт. ст. 3,6272. Вес 1 л газа при 0 °C и 760 мм рт. ст. 4,690 г.

Четырехфтористый кремний чрезвычайно устойчив к действию температуры. При обычной температуре он почти не реагирует с тяжелыми металлами, окислами тяжелых металлов и стеклом, если они совершенно сухие; при повышенных температурах он более реакционноспособен, особенно в отношении щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. При растворении в воде четырехфтористый кремний подвергается гидролитическому разложению:



Плотность четырехфтористого кремния в зависимости от температуры:

Температура, °C	—95	—87	—85,7	—84
Плотность, г/см ³	1,660	1,630	1,622	1,614
Температура, °C	—82,1	—80,1	—78,7	—78,4
Плотность, г/см ³	1,604	1,598	1,592	1,590

Давление паров твердого четырехфтористого кремния в зависимости от температуры:

Температура, °C	—133	—125	—116	—111	—104	—97	—96	—95 ± 0,2
Давление*, мм рт. ст.	6,6	22,1	68,4	130,5	314,1	614,5	664,9	760

* По данным O. Ruff, E. Ascher, Z. anorg. Chem., 196, 413 (1931)

Взаимодействие серной кислоты со смесью фторида кальция и двуокиси кремния¹⁻¹⁴

Смесь фторида кальция и двуокиси кремния обрабатывают серной кислотой при нагревании:



Для связывания образующейся при реакции воды и уменьшения давления водяного пара необходим большой избыток серной кислоты; также необходим значительный избыток кварцевого песка для уменьшения содержания примеси фтористого водорода в образующемся газе.

Примеси в газе: фтористый водород, воздух, водяные пары.

Реактивы

Фторид кальция, ч. д. а. или чистый.

Двуокись кремния, кварцевый песок белый или дробленое кварцевое стекло.

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_{4}^{20} = 1,84$).

Стекланная вата.

Аппаратура

Получение четырехфтористого кремния проводят в приборе, показанном на рис. 94. В качестве реакционного сосуда используют толстостенную стеклянную или кварцевую колбу 1 емкостью 2—3 л. Из реакционной колбы газ поступает в трехгорлую склянку 2, в которую налит небольшое количество серной кислоты. В одно из отверстий склянки вставлена трубка для

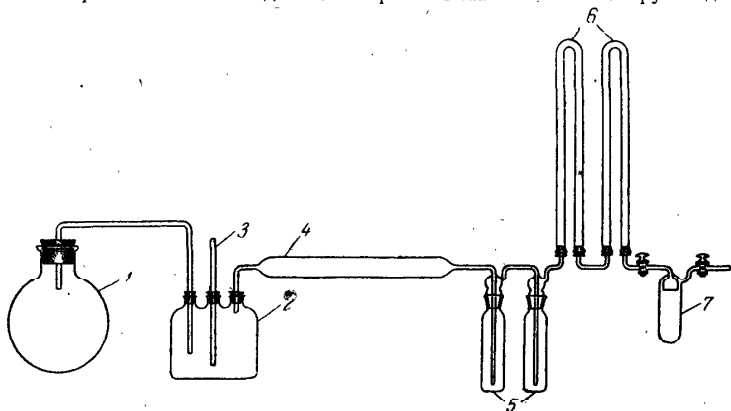


Рис. 94. Схема прибора для получения четырехфтористого кремния:

1—реакционная колба; 2—трехгорлая склянка; 3—предохранительная трубка; 4—трубка из тугоплавкого стекла; 5—промывные склянки с H_2SO_4 ; 6—трубки со стеклянной ватой; 7—конденсатор.]

входа газа, доходящая почти до поверхности раствора, в другое — короткая выходная трубка и в третье — предохранительная трубка 3 с открытым концом, опущенная в кислоту. Выходная трубка соединена с трубкой 4 из тугоплавкого стекла длиной 40 см, наполненной стеклянной ватой и нагреваемой до темно-красного калення: при этой температуре содержащийся в газе фтористый водород вступает в реакцию с SiO_2 (стеклянная вата) с образованием четырехфтористого кремния. После высушивания в двух последовательно включенных промывных склянках 5 с концентрированной серной кислотой газ подвергается предварительному охлаждению в трубках 6, наполненных стеклянной ватой, после чего он конденсируется в приемнике 7.

Для смазывания шлифов и кранов в аппаратуре можно применять обычные смазки.

Получение. В реакционную колбу вносят 1500 г концентрированной серной кислоты ($d_{4}^{20}=1,84$) и прибавляют к ней тщательно перемешанную смесь из 375 г фторида кальция и 560 г высушенного белого кварцевого песка или дробленого кварцевого стекла. Сразу начинается выделение газа, которое регулируют нагреванием колбы. Одновременно включают обогрев трубки со стеклянной ватой. Выделяющийся газ после высушивания и охлаждения в склянках 5 и трубках 6 поступает в приемник 7, погруженный в сосуд Дьюара с жидким воздухом.

По окончании выделения газа отделяют конденсатор-приемник с твердым четырехфтористым кремнием от установки, откачивают несконденсированные газы (O_2 и N_2) и затем подвергают газ однократной фракционной возгонке. Если необходимо, возгонку повторяют, отбрасывая начальную и конечную фракции.

Взаимодействие серной кислоты со смесью кремнефторида натрия и двуокиси кремния^{7, 10-12}

К смеси кремнефторида натрия и двуокиси кремния приливают концентрированную серную кислоту при нагревании до $150-170^\circ C$; при этом выделяется равномерный поток четырехфтористого кремния:

Реактивы

Кремнефторид натрия, ч. д. а.

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$).

Двуокись кремния, чистый белый кварцевый песок или дробленое кварцевое стекло.

Аппаратура

Используют установку, описанную выше (см. рис. 94, стр. 272).

Получение. В реакционную колбу помещают смесь из кремнефторида натрия и двуокиси кремния и прибавляют концентрированную серную кислоту. Количества реагентов берут из следующего расчета: 100 г кремнефторида натрия, 15 г двуокиси кремния и 250 мл концентрированной серной кислоты. До введения серной кислоты рекомендуется через реакционную колбу для удаления из прибора влажного воздуха пропустить ток высушенного воздуха в течение 30 мин, периодически нагревая колбу на песчаной бане или на пламени горелки. Затем через воронку в колбу наливают серную кислоту и нагревают колбу на песчаной бане до $140-150^\circ C$, повышая в конце разложения температуру до $170^\circ C$.

Высушивание и очистку газа проводят, как указано выше.

Испытание чистоты

Чистоту препарата контролируют методом сравнения давления паров полученных последовательно фракций; если при последующем фракционировании давление паров не изменяется, газ чист.

Хранение

Газообразный четырехфтористый кремний можно сохранять в стеклянном газометре. В качестве запирающих жидкостей пригодны ртуть или концентрированная серная кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Hempel, V. Haasy, Z. anorg. Chem., 23, 34 (1900).
2. H. Moissan, Compt. rend., 139, 712 (1904).
3. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920.
4. O. Ruff, E. Ascher, Z. anorg. Chem., 196, 413 (1931).
5. E. Moles, F. Toral, Z. anorg. Chem., 236, 225 (1938).
6. W. Fischer, W. Weidemann, Z. anorg. Chem., 213, 106 (1933).
7. J. Gierut, F. Sowa, J. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 786 (1936).
8. W. Armstrong, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, № 5, 315 (1933).
9. A. Germann, H. Booth, J. phys. Chem., 21, 81 (1917).
10. Фтор и его соединения, т. 1, Под ред. И. Л. Кнунянца и Я. М. Варшавского, Издательский, 1953.
11. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956.
12. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Издательский, 1956.
13. R. Caillat, Bull. Soc. chim. France, 11, 453 (1944); Ann. chim., [11] 20, 367 (1945).
14. H. Booth, C. Swinehart, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1337 (1935).

ТЕТРАГИДРИД ГЕРМАНИЯ (ГЕРМАН)

Тетрагидрид германия GeH_4 — бесцветный газ. Молекулярный вес 76.62. Молярный объем 22,40 л. Темп. кип. — 90.1°C ; темп. пл. — 165°C . Плотность газа по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,6454. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,420 г.

Тетрагидрид германия довольно устойчив и длительное время сохраняется при обычной температуре. При нагревании начинает разлагаться в пределах температуры между 340 и 360°C .

Давление паров жидкого тетрагидрида германия в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$. . .	—155	—145	—140	—130	—124	—112
Давление, мм рт. ст.	2	9	15	40	60	155
Температура, $^\circ\text{C}$	—105	—101	—98	—95	—91	—90
Давление, мм рт. ст. .	255	336	420	510	714	782

Разложение германида магния кислотой¹⁻⁵

Сплав германия с магнием (так называемый германид магния) взаимодействует с разбавленным раствором серной кислоты с выделением германа и некоторого количества высших германиевых водородов (дигерман и др.).

Для разложения сплава не рекомендуется применять соляную кислоту, так как в этом случае образуется в виде побочного продукта жидкий GeHCl_3 и выход германа снижается.

Реактивы

Германий, металлический, порошкообразный.

Магний, металлический, порошкообразный.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Серная кислота, 10%-ный раствор.

Водород, газообразный, из баллона.

Германид магния. Смешивают 3 вес. ч. порошкообразного германия и 1 вес. ч. порошкообразного магния и нагревают в железном тигле при пропуске тока водорода (см. стр. 285) до температуры красного каления ($750-800^\circ\text{C}$). Как только смесь раскалится, реакция протекает во всей массе без дальнейшего нагрева. После охлаждения в токе водорода сплав раздробляют и сохраняют в закрытой банке.

Условия получения сплава оказывают большое влияние на выход германов; если сплав спекается, выход снижается.

По другому способу сплавление германия и магния проводят в железной лодочке, помещенной в кварцевую трубку, нагреваемую в трубчатой электрической печи до 800°C . Предварительно трубку эвакуируют и наполняют водородом, затем нагревают лодочку приблизительно 35 мин, пока температура сплава не достигнет 800°C . Сплав выдерживают при этой температуре в течение 15 мин, после этого печь быстро охлаждают.

Получение. Раздробленный сплав разлагают в приборе (см. рис. 84, стр. 236) 10%-ным раствором серной кислоты в отсутствие воздуха; для вытеснения воздуха из прибора через последний предварительно пропускают сухой водород.

Методика работы такая же, как и при получении тетраборана (см. стр. 286). Сконденсированный при охлаждении жидким воздухом продукт подвергают фракционированной перегонке, контролируя процесс разделения методом измерения давления паров отдельных фракций.

Выход смеси германиевых водородов¹ по отношению к взятому количеству германида магния составляет 22—23%. Основным продуктом является герман (73% от общего количества германов), в наименьшем количестве образуется тригерман Ge_3H_8 (5% от общего количества); содержание дигермана в смеси — около 22%.

Взаимодействие германида магния с бромидом аммония в жидком аммиаке^{6, 7}

Сплав германия с магнием обрабатывают раствором бромида аммония в жидком аммиаке; выделяется смесь германиевых водородов, в которой преобладают GeH_4 и водород (до 30—40%). Разделение отдельных компонентов газовой смеси проводят методом фракционированной перегонки в вакууме при низких температурах.

Реактивы

Аммиак, газообразный, из баллона.

Бромид аммония, ч. д. а.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Аппаратура

Реакцию проводят в приборе, показанном на рис. 95. Сплав вносят в реакционную трубку 1, бромид аммония — в трубку 2. Прибор соединяют с вакуумным насосом, а трубку 3 — с баллоном с аммиаком (на рисунке не показан). Выходная трубка 4 соединена со сборником 6 посредством ртутного

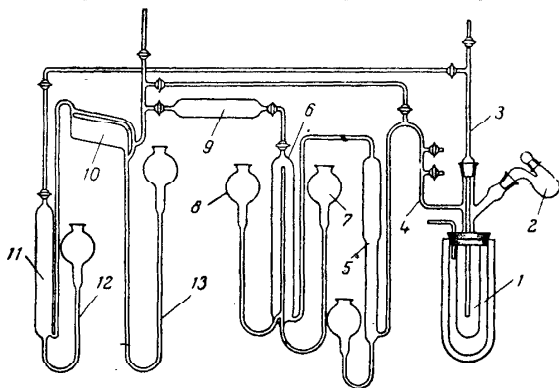


Рис. 95. Схема прибора для получения тетрагидрида германия:

1—реакционная трубка; 2—сосуд с бромидом аммония; 3—трубка для подачи аммиака; 4—выходная трубка; 5—ртутный затвор; 6—сборник газа; 7, 8—уравнильные сосуды с водой; 9—трубка с P_2O_5 ; 10—насос Теллера; 11—сосуд для хранения газа; 12, 13—уравнильные сосуды со ртутью.

затвора 5. Выделяющийся газ выходит через ртутный затвор 5 под давлением около 250 мм рт. ст. и собирается над водой в сосуде 6, в котором уровень воды изменяется с помощью уравнильных сосудов 7 и 8. Из сборника 6 газ проходит через трубку 9 с P_2O_5 , в которой поглощаются пары воды и аммиак. Затем газ перекачивают с помощью насоса Теллера 10 в сборник 11.

Получение. Помещают реакционную трубку 1 в сосуд со смесью сухого льда и ацетона (температура около -78°C) и через трубку 3 впускают из баллона аммиак, который конденсируется в трубке 1. Наполняют трубку 1 аммиаком приблизительно до $\frac{2}{3}$ ее объема. Пропуская слабый поток аммиака через трубку 3, постепенно вводят в трубку 1 бромид аммония из трубки 2, поворачивая последнюю вокруг своей оси в месте шлифованного соединения. Реакция начинается сразу. В конце разложения, когда реакция замедляется, добавляют остальное количество бромида аммония. По окончании разложения дают аммиаку испариться, поглощая его водой в сборнике 6 и далее в трубке 9 с пятиокисью фосфора. Газ сохраняют в сборнике 11 над ртутью.

Разделение смеси германов проводят, как указано выше.

Испытание чистоты

Чистота газа может быть установлена методом измерения плотности или давления паров жидкой фазы.

Хранение

При обычной температуре газ можно сохранять длительное время (около 1 года) в стеклянных сосудах над ртутью.

Литература — см. стр. 278.

Гексагидрид германия (дигерман)

Гексагидрид германия Ge_2H_6 — бесцветный газ, окрашивающийся на свету в желтый цвет. Молекулярный вес 151,23. Молярный объем 22,42 л. Темп. кип. $+31,5^{\circ}\text{C}$; темп. пл. -109°C . Плотность газа по воздуху 5,2158. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 6,7430 г. Плотность жидкости при темп. пл. 1,98 г/см³.

При длительном хранении на свету гексагидрид германия разлагается; при этом он окрашивается сначала в желтый, затем в коричневый цвет и превращается в твердое вещество темно-коричневого цвета. На воздухе при обычных условиях не воспламеняется, но при пониженном давлении, при быстром доступе воздуха разлагается с появлением свечения. При нагревании в кварцевой трубке (давление ~ 200 мм рт. ст.) до 214°C начинается разложение газа; при 224°C образуется

тяжелый налет германиевого зеркала. Дигерман разлагается водой и растворами щелочей.

Давление насыщенных паров жидкого гексагидрида германия в зависимости от температуры:

Температура, °C	—88,7	—69,8	—60,1	—49,9	—38,2
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °C	—30,7	—20,3	—4,7	+13,3	+31,5
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Методы получения

Гексагидрид германия (дигерман) получают при фракционированной дистилляции смеси гидридов германия, полученной по одному из описанных выше способов получения тетрагидрида германия. Дигерман перегоняется при температуре в пределах от —63 до —60°C при давлении около 10 мм рт. ст.

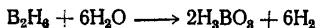
Испытание чистоты и хранение см. стр. 277.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Dennis, R. Corey, R. Moore, J. Am. Chem. Soc., 46, 657 (1924).
2. R. Corey, A. Laubengayer, L. Dennis, J. Am. Chem. Soc., 47, 112 (1925).
3. R. Schenk, A. Imker, Rec. trav. chim., 41, 572 (1922).
4. A. Laubengayer, R. Corey, J. Phys. Chem., 30, 1043 (1926).
5. L. Dennis, Z. anorg. Chem., 174, 125 (1928).
6. K. Clusius, F. Faber, Angew. Chem., 55, 97 (1942).
7. Ch. Kraus, E. Corney, J. Am. Chem. Soc., 56, 765 (1934).

ДИБОРАН

Диборан B_2H_6 — бесцветный газ с очень неприятным запахом. Молекулярный вес 27,67. Молярный объем 22,34 л. Темп. кип. —92,5°C; темп. пл. —165,7°C. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 0,9583. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,2389 г. При комнатной температуре в отсутствие влаги диборан довольно устойчивый газ. При длительном хранении на дневном свете он разлагается с образованием высших боранов (B_5H_{11} , $B_{10}H_{14}$ и B_4H_{10}) и водорода. В присутствии влаги диборан быстро гидролизуется с образованием борной кислоты и водорода:



Он также разлагается при действии растворов щелочи.
Плотность жидкого диборана в зависимости от температуры:

Температура, °C	—110	—105,6	—100,9	—94,5	—92,6
Плотность г/см ³	0,4547	0,4503	0,4425	0,4393	0,4371

Плотность твердого диборана при —183 °C равна 0,577 г/см³.
Давление паров жидкого диборана в зависимости от температуры:

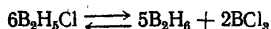
Температура, °C	—92,5	—93,5	—113,0	—118,5
Давление, мм рт. ст.	760	750	207	100

Диборан очень ядовит! Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена.

Взаимодействие треххлористого бора с водородом¹⁻⁷

При пропускании смеси треххлористого бора и водорода над порошкообразным металлическим алюминием при 350—400 °C образуется в основном B_2H_5Cl и небольшое количество диборана B_2H_6 ; кроме того, в газе содержатся в небольших количествах тетраборан B_4H_{10} , хлорид алюминия и хлористый водород.

Основной продукт реакции — монохлордиборан B_2H_5Cl — неустойчив и разлагается на диборан и треххлористый бор:



Механизм реакции между хлоридом бора и водородом изучен недостаточно. Реакция протекает, вероятно, над гидридами металлов. Образование термически неустойчивого диборана при условиях, которые обычно могут привести к быстрому его разложению, может быть объяснено влиянием нескольких факторов: коротким временем пребывания в зоне реакции, большим избытком водорода, оказывающего ингибирующее влияние на разложение бороводородов, и образованием более устойчивых промежуточных соединений (предположительно $BHCl_2$ и BH_2Cl), которые затем переходят в B_2H_6 и BCl_3 .

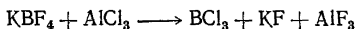
Реактивы

Водород, газообразный из баллона.

Алюминий металлический, порошкообразный (тонина помола 0,5 мм).

Треххлористый бор⁸. В колбе для перегонки емкостью 1 л нагревают 133 г (1 моль) хлорида алюминия и 62 г (0,5 моль) тетрафторбората калия

в течение 4 ч (на масляной бане), медленно повышая температуру от 150 до 170 °С. При этом протекает реакция:



Выделяющийся газообразный треххлористый бор конденсируют в приемнике при охлаждении жидким воздухом и затем перегоняют; отбирают среднюю фракцию. Выход треххлористого бора составляет около 50% от использованного KBF_4 .

При обычных условиях треххлористый бор бесцветный газ (температура кипения 12,5 °С). Сохраняется в сконденсированном виде, в отсутствие воздуха.

Аппаратура

Прибор для получения диборана показан на рис. 96. Реакционная трубка 1 из стекла пирекс диаметром 65 мм, содержащая гранулы алюминия, со-

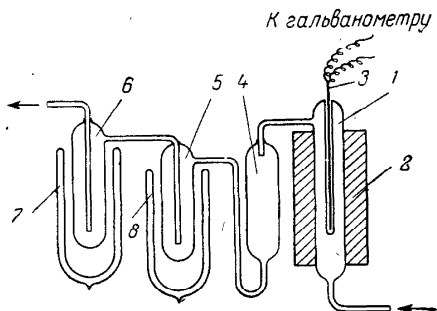


Рис. 96. Схема прибора для получения диборана:

1 — реакционная трубка; 2 — печь; 3 — термопарный карман; 4 — ловушка; 5, 6 — конденсаторы; 7, 8 — сосуды Дьюара.

единена с ловушкой 4 для удавливания AlCl_3 и с двумя конденсаторами 5 и 6, охлаждаемыми соответственно до —80 и —190 °С для конденсации продуктов реакции. Трубку нагревают в цилиндрической электрической печи 2 до температуры 350 °С. Боковая трубка, ведущая из реактора в ловушку 4, снабжена обмоткой электрообогрева (на рисунке не показана). Нагревание трубки необходимо во избежание отложения в ней хлорида алюминия. Температуру печи контролируют с помощью термопары, находящейся в термопарном кармане 3, впаянном внутрь реакционной трубки.

Скорости потоков хлорида бора и водорода измеряют реометрами (на рисунке не показаны). Поступающий в прибор водород предварительно высушивают обычным методом в колонках с хлоридом кальция и пятиокисью фосфора (на рисунке не показаны), чтобы избежать потери хлорида бора вследствие его гидролиза с образованием бора, оседающего на стенках сосудов и соединительных линий установки.

Получение. Газообразный треххлористый бор и сухой водород в молярном соотношении 1 : 3 пропускают через нагретую реакционную трубку 1, одновременно охлаждая конденсатор 5 смесью твердой углекислоты и ацетона, а конденсатор 6 — жидким воздухом.

По литературным данным^{1, 2, 5, 7}, для конденсации диборана рекомендуется применять жидкий воздух. Однако следует учесть, что в образующейся смеси боранов содержится некоторое количество тетраборана, самовоспламеняющегося в присутствии воздуха. Вследствие этого при получении диборана необходимо принять меры для предохранения аппаратуры от поломки, а также другие меры предосторожности: работу следует проводить в изолированном помещении, снабженном средствами тушения пожара; установку необходимо защитить щитом из листового метакрилата или многослойного небьющегося органического стекла.

Время пребывания газовой смеси в реакционной трубке должно составлять 6 сек. В зависимости от этого и, исходя из свободного объема реакционной трубки, рассчитывают скорости потоков треххлористого бора и водорода. Например, если свободный объем реакционной трубки 0,05 л, общий объем поступающей в течение 1 ч газовой смеси должен составлять:

$$\frac{0,05 \cdot 3600}{6} = 30 \text{ л}$$

Соответственно скорость потока треххлористого бора должна быть 7,5 л, скорость потока водорода 22,5 л/ч.

Через небольшое время после начала пропускания газов наблюдается возгонка AlCl_3 из реакционной зоны и начинается конденсация выделяющихся газообразных продуктов в конденсаторах 5 и 6; при этом в конденсаторе 5 собирается большая часть диборана (в виде монохлорида $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$) и избыток не вступившего в реакцию треххлористого бора. В конденсаторе 6 собирается главным образом диборан и некоторое количество хлористого водорода. Образующиеся небольшие количества твердых боранов, например $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, улавливаются в ловушке 4 вместе с AlCl_3 .

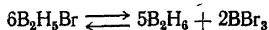
Разделение сконденсированных в обоих конденсаторах продуктов и выделение чистого диборана проводят методом фракционированной дистилляции в вакууме. Общий выход диборана (из расчета на BCl_3) составляет около 30%.

Восстановление трехбромистого бора водородом в электрическом разряде^{2, 3, 7, 9}

Метод основан на восстановлении трехбромистого бора водородом в электрическом разряде при низком давлении.

Газообразные продукты реакции: монобромдиборан $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$, диборан (небольшое количество), бромистый водород; кроме этих веществ, образуются также твердые гидриды бора и элементарный бор.

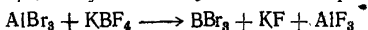
Монобромдиборан при комнатной температуре разлагается и выделяет диборан:



Реактивы

Водород, газообразный из баллона.

Трехбромистый бор³. Получение BBr_3 основано на реакции:



Исходные вещества берут в соотношении: 267 г (1 моль) AlBr_3 и 62 г (0,5 моль) KBF_4 .

Рассчитанные количества бромида алюминия и тетрафторбората калия помещают в колбу для перегонки емкостью 1 л и нагревают на масляной

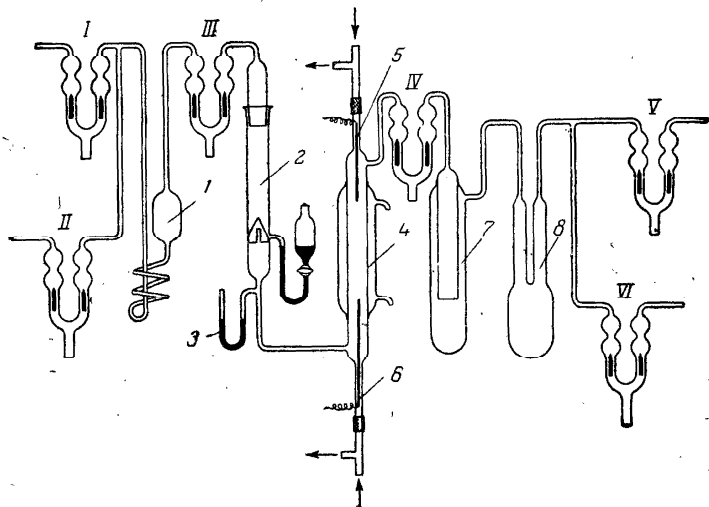


Рис. 97. Схема прибора для получения диборана в тлеющем разряде: 1—змеевиковый сосуд; 2—ртутный затвор с пористой пластинкой; 3—ртутный манометр; 4—разрядная трубка; 5, 6—электроды; 7, 8—конденсаторы; I—VI—ртутные затворы с плавками.

бане сначала до 150°C , а затем медленно повышают температуру до 170°C . Образующийся BBr_3 конденсируют в приемнике и для очистки от примесей подвергают фракционированной перегонке (температура кипения BBr_3 равна $90,8^\circ\text{C}$). Выход BBr_3 около 30% от использованного KBF_4 .

Полученный продукт представляет собой бесцветную жидкость, которая легко гидролизуется при действии влаги воздуха.

Аппаратура

Основная часть установки для получения диборана в тлеющем электрическом разряде показана на рис. 97.

Водород, поступающий через ртутный затвор II в змеевиковый сосуд, содержащий жидкий трехбромистый бор, насыщается парами VBBr_3 . Предварительно трехбромистый бор перегоняют в сосуд I из сборника (на рисунке не показан), присоединенного к ртутному затвору I; при этом сосуд I охлаждают до -40°C . Скорость потока водорода измеряется реометром (на рисунке не показан), присоединенным к входной трубке ртутного затвора II.

Водород, насыщенный парами трехбромистого бора, поступает через ртутный затвор 2 с пористой пластинкой в разрядную трубку 4, давление газа в которой измеряют коротким ртутным манометром 3. Разрядная трубка 4 заключена в водяной холодильник; на ее концах укреплены с помощью пайки или другой замазки электроды 5 и 6, представляющие собой медные трубки с внутренним диаметром 6 см, помещенные на расстоянии 7 см друг от друга. Электроды охлаждаются водой. Трубки для охлаждения водой изготовлены из стекла и присоединены к разрядной трубке посредством резиновых трубок.

Разряд в трубке 4 поддерживают от вторичной цепи трансформатора мощностью 200 вт (вторичное напряжение 15 кВ).

Из разрядной трубки 4 газ через ртутный затвор IV поступает в конденсаторы 7 и 8. Конденсатор 8 с помощью тройника соединен с ртутными затворами V и VI, которые в свою очередь соединены: первый — с вакуумной аппаратурой для фракционирования дистилляции, второй — с масляным вакуум-насосом (на рисунке не показаны).

Получение. Через змеевиковый сосуд I (см. рис. 97) с жидким трехбромистым бором пропускают сухой водород со скоростью около 15 л/ч. С помощью вакуумного насоса создают в разрядной трубке разрежение, регулируя его ртутным затвором II таким образом, чтобы остаточное давление в трубке составляло 9 мм рт. ст. Конденсаторы 7 и 8 охлаждают жидким воздухом. Основная часть выделяющегося газа конденсируется в сосуде 7. Периодически твердый продукт в сосуде 7 расплавляют, удаляя из-под него сосуд с жидким воздухом; в это время газ конденсируют в сосуде 8.

Сконденсированный в сосудах 7 и 8 газ подвергают фракционированной дистилляции и конденсации для выделения HBr . Для этого помещают конденсатор с твердым продуктом в охлаждающую баню с температурой -40°C и присоединяют к нему три приемника-конденсатора, охлаждаемых: первый до -80°C , второй до -120°C и третий до -190°C (жидким воздухом).

В первом и втором (по ходу газа) приемниках собирается не вступивший в реакцию трехбромистый бор, монобромдиборан $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ и небольшое количество брома, в третьем — весь бромистый водород.

Разделение VBBr_3 , $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ и Br_2 методом фракционированной дистилляции невозможно. Эту смесь оставляют стоять в течение $1\frac{1}{2}$ ч при 60°C или 12 ч при комнатной температуре, присоединив к приемнику колбу емкостью 2—3 л. Бромистый диборан превращается в диборан и трехбромистый бор, и в системе

$B_2H_6—BBr_3—B_2H_5Br$ устанавливается равновесие. Затем отделяют диборан.

Для этого сжижают газовую смесь в небольшой колбе (или конденсаторе), охлаждаемой в сосуде Дьюара жидким воздухом. Медленно повышают температуру колбы до комнатной и выделяющийся газ разделяют на три фракции, собираемые в трех последовательно соединенных приемниках. Температура в первом (по ходу газа) приемнике поддерживается равной $-120^\circ C$, во втором $-160^\circ C$, в третьем $-190^\circ C$ (охлаждение жидким воздухом). Содержимое третьего приемника представляет собой достаточно чистый диборан, содержащий немного брома. Конденсат, находящийся в первом и втором приемниках, снова перегоняют в конденсатор, соединяют последний с колбой емкостью 2—3 л и опять оставляют для дальнейшего выделения диборана при комнатной температуре или при нагревании. После этого снова отделяют диборан, как описано выше. Подобную обработку повторяют до тех пор, пока образование диборана не прекратится.

Собранный диборан, находящийся в приемнике при температуре жидкого воздуха, окончательно очищают фракционированной конденсацией. Медленно повышают температуру приемника и собирают газ в двух приемниках: первый охлаждается до температуры $-160^\circ C$, второй до $-190^\circ C$ (охлаждение жидким воздухом). В последнем собирается большая часть полностью очищенного диборана.

Выход диборана по трехбромистому бору составляет около 50%.

Испытание чистоты

Чистоту газа устанавливают методом измерения температуры плавления или температуры кипения (по кривой зависимости давления насыщенного пара жидкой фазы от температуры).

Хранение

В отсутствие паров воды и смазки диборан устойчив и может сохраняться довольно длительное время с применением ртути в качестве запирающей жидкости. Желательно при этом исключить прямое действие дневного света. По литературным данным⁵, при хранении в течение трех месяцев на дневном свете разлагается около 8% диборана. При разложении образуются тетраборан B_4H_{10} , самовоспламеняющийся на воздухе, и другие высшие бораны.

Литература — см. стр. 287.

Тетраборан

Тетраборан B_4H_{10} — бесцветный газ с очень неприятным запахом, при большом разбавлении напоминающим запах шоколада. Молекулярный вес 53,32. Темп. кип. $+16,1^\circ C$, темп. пл. $-120^\circ C$.

Тетраборан очень неустойчив и легко разлагается при комнатной температуре; заметное разложение происходит даже при температуре ниже $0^\circ C$. В присутствии воздуха тетраборан самовоспламеняется.

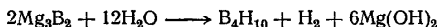
Давление насыщенных паров жидкого тетраборана в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ C$	—90,9	—73,1	—64,3	—54,8	—44,3
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, $^\circ C$	—37,4	—28,1	—14,0	+0,8	+16,1
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Тетраборан очень ядовит!

Разложение боридов^{5, 7, 10-12} кислотами

При сплавлении бора с некоторыми металлами образуются бориды этих металлов, например при сплавлении с магнием — борид магния Mg_3B_2 , который при действии разбавленной соляной кислоты подвергается разложению; при этом выделяется водород и смесь бороводородов, основным из которых является тетраборан:



В реакционной зоне должен быть избыток кислоты, поэтому необходимо вносить борид в кислоту, а не наоборот.

Реактивы

Магний, металлический, порошкообразный.

Соляная кислота, х. ч. или ч. д. а., 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, плавленый.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Борный ангидрид. Борный ангидрид получают при прокаливании борной кислоты, квалификации ч. д. а., в платиновом тигле на сильном пламени. Полученную стекловидную твердую массу раздробляют.

Борид магния. Смесь из 1 вес. ч. борного ангидрида и 3 вес. ч. магния помещают в тонкостенный железный тигель емкостью 50 мл. Тигель накрывают крышкой с отверстием, в которое вводят трубку для пропуска тока водорода (реакция должна проводиться в отсутствие воздуха). Вследствие того, что реакция между B_2O_3 и Mg протекает с увеличением объема массы, тигель нельзя наполнять смесью доверху; необходимо оставлять расстояние до верхнего края тигля не менее 1 см.

Тигель нагревают на сильном пламени горелки. После того как тигель раскалится и его содержимое расплавится, удаляют горелку и быстро охлаждают тигель снаружи сильным током воздуха. Одновременно через тигель

продолжают пропускать водород до полного охлаждения борида. Последний представляет собой серовато-коричневую пористую массу, которую раздробляют и сохраняют в эксикаторе над натронной известью.

Аппаратура

Для внесения борида магния в раствор кислоты можно использовать прибор для получения сурьмянистого водорода (см. рис. 84, стр. 236) или прибор для получения селеноводорода (см. рис. 65, стр. 163).

Газообразные продукты реакции проходят через обратный холодильник (для охлаждения газа) и далее через склянку с водой и две колонки с хлоридом кальция и пятиокисью фосфора поступают в конденсаторы, охлаждаемые смесью твердой углекислоты и ацетона.

Выходящий из установки несконденсированный газ, содержащий ядовитый диборан, промывают в двух-трех последовательно включенных промывных склянках с раствором щелочи и выпускают в специальную сбросную линию.

Получение. Перед получением газа через установку пропускают поток сухого водорода до вытеснения воздуха из нее. Измельченный борид магния вносят в 10%-ный раствор соляной кислоты. Оптимальная температура для разложения борида равна 40 °С; при этом не происходит заметного гидролиза образующегося борана. Наиболее высокая допустимая температура 50 °С. Скорость прибавления борида к кислоте не оказывает заметного влияния на выход тетраборана.

Очищенный от примесей и высушенный газ конденсируют при температуре около —80 °С. Он может содержать примесь других бороводородов и небольшие количества силанов.

Дальнейшую очистку проводят в вакуумной аппаратуре; эффективность ее определяют по изменению давления паров жидкой фазы. Конденсатор с жидким газом помещают в охлаждающую смесь (твердая углекислота и ацетон) с температурой около —80 °С. Конденсат представляет собой жидкость с давлением паров (наблюдаемым по ртутному манометру) более 200 мм рт. ст. С помощью вакуум-насоса откачивают летучие примеси (диборан, силаны) до тех пор, пока давление паров жидкости не снизится до 3 мм рт. ст. При этом жидкость содержит в основном тетраборан и гексаборан B_6H_{12} . При дальнейшем откачивании летучих примесей, при температуре жидкости —80 °С, до давления паров около 1 мм рт. ст. получают чистый газ.

При получении тетраборана соблюдают меры предосторожности, указанные на стр. 281.

Испытание чистоты

Измеряют давление паров сжиженного тетраборана. По кривой зависимости давления насыщенного пара от температуры находят температуру кипения и сравнивают со значением температуры кипения тетраборана, известным из литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 71, 20 (1949).
2. H. Schlesinger, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., 53, 4321 (1931).
3. A. Stock, W. Sütterlin, Ber., 67, 407 (1934).
4. A. Stock, H. Martini, W. Sütterlin, Ber., 67, 396 (1934).
5. A. Stock, E. Kuss, Ber., 56, 789 (1923).
6. E. Wiberg, Ber., 69, 2816 (1936).
7. A. Stock. Hydrides of Boron and Silicon, Ithaca, New York, 1933.
8. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, 1956.
9. E. Wiberg, Ber., 77A, 75 (1944).
10. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
11. A. Stock, E. Kuss, Ber., 47, (1914).
12. A. Stock, E. Friederici, Ber., 46, 1960 (1913).

ТРЕХФТОРИСТЫЙ БОР

Трехфтористый бор BF_3 — бесцветный газ с удушливым запахом, дымящий во влажном воздухе; термически очень устойчив. Молекулярный вес 67,81. Молярный объем 22,04 л. Темп. кип. —101 °C; темп. пл. —128 °C. Плотность по воздуху при 0 °C и 760 мм рт. ст. 2,3798. Вес 1 л газа при 0 °C и 760 мм рт. ст. 3,0767 г. Плотность сжиженного трехфтористого бора при темп. кип. (d_4^{+01}) равна 1,58, при темп. пл. (d_4^{+128}) равна 1,68. Плотность твердого трехфтористого бора при температуре —188 °C равна 1,98 г/см³.

При растворении в воде трехфтористый бор гидролизуетс^я с образованием борной и тетрафторборной кислот. Растворы щелочи количественно разлагают трифторид бора на гипоборат и фторид щелочного металла без промежуточного образования тетрафторбората.

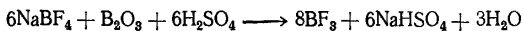
Давление паров твердого и жидкого трехфтористого бора в зависимости от температуры:

Температура, °C	—145,3	—139,1	—134,2	—129,7	—125,1
Давление, мм рт. ст.	5,0	14,8	29,0	54,7	87,3
Температура, °C	—120,4	—117,0	—112,3	—106,6	—102,8
Давление, мм рт. ст.	138,1	196,2	291,6	462,0	615,1

Трехфтористый бор обладает сильным раздражающим действием на кожу и органы дыхания.

Разложение тетрафторборатов щелочных металлов¹⁻¹¹

Смесь тетрафторбората калия или натрия и трехокси бора нагревают с концентрированной серной кислотой



Примеси в газе: фтористый водород, воздух.

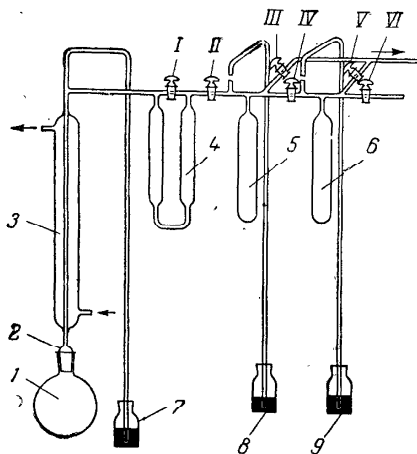


Рис. 98. Схема прибора для получения трехфтористого бора:

1—реакционная колба; 2—конический шлиф; 3—холодильник; 4—промывная склянка с раствором B_2O_3 в серной кислоте; 5, 6—конденсаторы; 7—9—ртутные затворы; I—VII—краны.

ции и после охлаждения отделяют выделившиеся кристаллы, которые затем высушивают в вакууме.

Для приготовления тетрафторбората калия берут такие же количества плавиковой и борной кислот и обрабатывают смесь, как указано выше. Полученную тетрафторборную кислоту нейтрализуют 5 н. раствором едкого кали (по индикатору метиловому оранжевому). Выделившиеся кристаллы отделяют, промывают декантацией и высушивают в вакууме.

Аппаратура

Прибор для получения трехфтористого бора приведен на рис. 98. Реакционная колба 1 емкостью 1 л соединена с помощью конического шлифа 2 с обратным холодильником 3. Образующийся газ проходит через холодильник, где отделяются пары воды, и для улавливания фтористого водорода и остаточных количеств влаги через промывную склянку 4, наполненную раствором трехокси бора в концентрированной серной кислоте. Очищенный газ конденсируется в приемнике 5, охлаждаемом жидким воздухом.

Реактивы

Серная кислота, х. ч. или ч. д. а.; концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$).

Трехокись бора, ч. д. а.

Фторид калия.

Плавиковая кислота, 40%-ный раствор.

Бикарбонат натрия, безводный.

Борная кислота.

Едкое кали, 5 н. раствор.

Тетрафторборат калия или тетрафторборат натрия. Для приготовления тетрафторбората натрия к 25 г плавиковой кислоты (40%-ный раствор), находящейся в охлаждаемой льдом платиновой чашке, прибавляют небольшими порциями 6,2 г борной кислоты и смесь оставляют стоять в течение 6 ч при комнатной температуре. Затем снова помещают чашку в баню со льдом, охлаждают и нейтрализуют содержимое, добавляя 5,3 г безводного бикарбоната натрия. Раствор упаривают до начала кристаллиза-

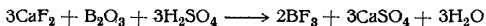
Все детали прибора изготавливают из стекла. Для смазки кранов используют смесь парафина и вазелина, насыщенную фторидом бора.

Получение. В реакционную колбу 1 помещают 300 г тетрафторбората натрия, 50 г трехокси бора и 300 мл концентрированной серной кислоты. Если исходят из тетрафторбората кальция, берут реагирующие вещества в следующем соотношении: 100 г KBF_4 , 20 г B_2O_3 и 300 мл концентрированной серной кислоты. Колбу со смесью осторожно нагревают на песчаной бане до начала выделения газа и затем постепенно усиливают нагревание. По окончании реакции трехфтористый бор, сконденсированный в приемнике 5, перегоняют в конденсатор 6. Последний охлаждают жидким воздухом, одновременно удаляя сосуд Дьюара с жидким воздухом из-под конденсатора 5. Начальную и конечную фракции дистиллята отбрасывают.

Для получения⁶ спектрально чистого BF_3 проводят фракционированную дистилляцию при низкой температуре (см. рис. 100, стр. 299, и рис. 101, стр. 301).

Другие методы получения^{1, 12, 13}

В течение длительного времени широко применяли метод получения трехфтористого бора из фторида кальция (или природного плавленого шпата), трехокси бора и серной кислоты, основанный на реакции:



Этот метод менее пригоден для получения чистого газа, чем описанный выше, так как получают газ, загрязненный примесью SiF_4 , удаление которого затруднительно; кроме того, выход трехфтористого бора незначителен.

Методика получения в основном такая же, как и при разложении солей тетрафтороборной кислоты. Трехокись бора и фторид кальция берут в соотношении 1 вес. ч. B_2O_3 и 2 вес. ч. CaF_2 ; серную кислоту берут в избытке. Разложение проводят при нагревании смеси.

Испытание чистоты

Измеряют давление паров жидкой фазы при трех различных температурах и по кривой зависимости давления от температуры находят температуру кипения продукта.

Хранение

Сухой трехфтористый бор не действует на железо, медь и стекло, но действует на резиновые трубки, которые становятся твердыми и ломкими.

Газ можно сохранять в стальных баллонах или в стеклянных сосудах. В качестве запирающей жидкости пригодна ртуть. Если используют баллоны со сжиженным газом, то в качестве материалов для уплотнения сальников можно применять только графит или асбест.

Получение трехфтористого бора $B^{10}F_3$ описано в литературе¹⁴⁻¹⁶:

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера Издательство, 1956.
2. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956.
3. И. Г. Рысс, Е. М. Полякова, ЖОХ, 19, 1596 (1949).
4. Неорганические синтезы, Сборник I, Издательство, 1951.
5. Г. Буз, Д. Мартин, Химия трехфтористого бора и его производных, Издательство, 1955.
6. H. Booth, K. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 57, 2273 (1935).
7. H. Booth, G. Bozarth, Ind. Eng. Chem., 29, 470 (1937).
8. C. Swinehart, A. Bumlis, H. Flisik, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19, 28 (1947).
9. P. Baumgarten, H. Henning, Ber., 72, 1747 (1931).
10. W. Hellriegel, Ber., 70, 689 (1937).
11. С. В. Завгородний, Успехи химии, 6, 178 (1937).
12. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920.
13. O. Ruff, O. Brettschneider, Z. anorg. Chem., 206, 59 (1932).
14. A. Woll, Ind. Eng. Chem., 56, 1231 (1958).
15. А. М. Розен, Теория разделения изотопов в колоннах, Атомиздат, 1960.
16. Ю. Мюллерфордт, Г. Зиверт, Т. Гауга, в сб.: «Получение изотопов», Изд. АН СССР, 1958 (Труды Всесоюзной конференции по применению изотопов).

РЕДКИЕ ГАЗЫ

(Гелий, Неон, Аргон, Криптон, Ксенон)

По своим общим свойствам редкие (инертные) газы — гелий, неон, аргон, криптон и ксенон чрезвычайно сходны между собой. Все они — бесцветные газы, химически не активны и не реагируют с другими элементами, а также друг с другом. Основные физико-химические свойства этих газов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Основные физико-химические свойства редких газов

Газ	Молекулярный вес	Молярный объем при 0 °С и 760 мм рт. ст. л	Вес 1 л при 0 °С и 760 мм рт. ст. г	Плотность по воздуху при 0 °С и 760 мм рт. ст.	Температура кипения °С	Температура плавления, °С
Гелий	4,0026	22,42	0,1785	0,1381	—268,6	—272,2
Неон	20,183	22,43	0,9002	0,695	—246,0	—248,7
Аргон	39,948	22,39	1,7839	1,3799	—185,6	—189,2
Криптон	83,80	22,38	3,708	2,89	—152,0	—156,7
Ксенон	131,30	22,29	5,851	4,51	—108,0	—111,6

Ниже приведена растворимость редких газов в воде в зависимости от температуры:

Температура, °С	0	10	20	30	40	50
Растворимость*						
гелия	0,0094	0,0091	0,0088	0,0086	0,0083	0,0080
неона	0,0127	0,0113	0,0104	0,0099	0,0095	0,0091
аргона	0,0524	0,0418	0,0336	0,0289	0,0254	0,0225
криптона	0,1105	0,0810	0,0627	0,0516	0,0441	0,0394
ксенона	0,242	0,147	0,123	0,0985	0,0835	0,075

* Объем газа при 0 °С и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Давление насыщенных паров твердых и жидких редких газов в зависимости от температуры:

Температура, °С					
гелия	—271,7	—271,5	—271,3	—271,1	—270,7
неона	—257,3	—255,5	—254,6	—253,7	—252,6
аргона	—218,2	—213,9	—210,9	—207,9	—204,9
криптона	—199,3	—191,3	—187,2	—182,9	—178,4
ксенона	—168,5	—158,2	—152,8	—147,1	—141,2
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °С					
гелия	—270,6	—270,3	—269,8	—269,3	—268,6
неона	—251,9	—251,0	—249,7	—248,1	—246,0
аргона	—202,9	—200,5	—195,6	—190,6	—185,6
криптона	—175,7	—171,8	—165,9	—159,0	—152,0
ксенона	—137,7	—132,8	—125,4	—117,1	—108,0
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

В настоящее время редкие газы получают в больших промышленных масштабах. Получение их в лаборатории затруднительно и связано со сложными и трудоемкими процессами. Поэтому большинство лабораторий пользуется достаточно чистыми сжатыми редкими газами (поступающими в продажу в стальных баллонах). В тех случаях, когда к чистоте газов предъ-

являются очень высокие требования, в лаборатории проводят их дополнительную очистку.

По указанным причинам подробное описание лабораторных методов получения редких газов нецелесообразно.

В данном разделе книги кратко изложены основные принципы лабораторных методов получения редких газов и указана литература по этому вопросу, а также описаны некоторые способы их очистки от примесей.

Очистка редких газов от некоторых сопровождающих примесей (кислород, азот, двуокись углерода, водяные пары) может быть проведена химическими методами и не вызывает затруднений. Разделение смеси редких газов друг от друга в основном осуществляется с применением физических методов: адсорбции и фракционированной конденсации и дистилляции. При этом в каждом отдельном случае необходимо учитывать относительные количества индивидуальных газов в смеси и другие условия. Вследствие этого существующие методы очистки и разделения редких газов в основном разработаны для частных случаев; в других случаях требуется изменение методики работы.

Получение гелия¹⁻³

Для получения гелия в промышленных условиях используется атмосферный воздух (содержание гелия в нем составляет 0,00046 объемн. %) или природные гелионосные газы. В лабораторных условиях в качестве исходных веществ обычно применяют различные урановые минералы, в которых гелий образуется в процессе радиоактивного распада элементов ряда урана. Лучшим исходным веществом является минерал клевелит, а также фергюсонит, торинт, монацитовые пески и др.

При нагревании клевелита в запаянной с одного конца трубке из тугоплавкого стекла до температуры красного каления выделяется около половины присутствующего в нем гелия. Газ содержит следы аргона и воздуха. Очистку газа от примесей проводят методом фракционированной дистилляции, причем примеси конденсируют при помощи жидкого воздуха, кипящего в вакууме. Остаточные следы азота удаляют адсорбцией на активированном угле при температуре жидкого воздуха.

Получение аргона^{2, 4-9}

Источником получения аргона как в промышленных, так и в лабораторных условиях является атмосферный воздух (содержание аргона в нем составляет 0,9325 объемн. %).

Лабораторные методы основаны на абсорбции составных частей воздуха: кислород удаляют при пропускании воздуха над раскаленной медью, азот — при пропускании над металлическим магнием или кальцием; водяные пары поглощают натронной известью и пятиокисью фосфора. Иногда для поглощения кислорода и азота применяют карбид кальция.

Получение других редких газов

Фракционированная дистилляция атмосферного аргона и получение неона, криптона и ксенона описаны в ряде работ¹⁰⁻¹³. Разделение тройной смеси аргон-криптон-ксенон может быть осуществлено также методом фракционированной десорбции при низких температурах¹⁴.

Очистка гелия

Газ с высоким содержанием гелия (95% или более) сначала подвергают химической очистке от примесей кислорода, водорода, двуокиси углерода, водяных паров и азота¹⁵⁻¹⁸. Для этого газ последовательно пропускают над нагретой медью и окисью меди (при 500—600 °С) и далее через раствор едкого кали, твердое едкое кали, пятиокись фосфора и металлический кальций, нагретый до 400—500 °С. Этот процесс в случае необходимости повторяют или делают замкнутым, давая газу циркулировать через систему очистки. Остаточный газ подвергают разделению методом адсорбции при температуре жидкого воздуха или жидкого азота. В качестве сорбентов используют^{14, 18} активированный уголь и хабазит*. Адсорбцию газа повторяют до тех пор, пока спектроскопическое исследование газа не покажет наличие одного гелия.

Выпускаемая промышленностью неон-гелиевая смесь (ТУ МХП 4195—54) также может быть применена для раздельного получения гелия и неона. Смесь содержит не менее 20% неона и гелия, около 1% кислорода и около 79% азота. Разделение может быть проведено методом адсорбции на активированном угле¹⁴ при охлаждении жидким азотом, над которым создается разрежение для понижения его температуры кипения и создания максимального охлаждения. Непоглощенный газ откачивают; он представляет собой гелий с примесью неона.

Фракционной десорбцией адсорбированного газа при различных температурах (вплоть до температуры около —110 °С) получают ряд фракций, обогащенных неоном до содержания 95% и выше; при температуре выше —110 °С выделяется адсорби-

* Хабазит — природный алюмосиликат, относящийся к классу цеолитов.

рованный азот. Повторная обработка выделенных газов приводит к получению чистых гелия и неона.

Очистка неона

Описано разделение неон-гелиевой смеси, содержащей около 60% гелия и азота^{19, 20}. Предварительная очистка от примесей, удаляемых химическими методами, проводится так же, как описано при получении чистого гелия. Остаточный газ содержит неон, гелий и небольшое количество азота. Затем проводится адсорбция на хабазите при температуре жидкого азота. При этих условиях гелий почти не адсорбируется, а азот адсорбируется лучше, чем неон. При десорбции откачивают неон; азот, содержащий примесь неона, удерживается сорбентом. Процесс повторяют несколько раз. Эффективность разделения контролируют спектроскопическим исследованием фракций.

На возможность разделения неон-гелиевой смеси (ТУ МХП 4195—54) и получения чистого неона с применением адсорбции на активированном угле указано выше.

Разделение неона и гелия может быть достигнуто также вымораживанием неона жидким водородом^{20—23}. При этом получается неон высокой чистоты, однако ввиду малой доступности жидкого водорода этот способ не имеет практического значения.

Очистка аргона

Газ, содержащий 99% аргона и около 1% азота и кислорода, очищают адсорбцией на хабазите или силикагеле^{24—27}.

Газ пропускают через трубки с твердым едким кали, медью (нагретой до температуры каления), окисью меди (при температуре 500—600 °C) и далее через раствор едкого кали, твердое едкое кали, пятиокись фосфора и нагретый (до температуры каления) никель. После этого газ (аргон с примесью азота) адсорбируют на хабазите или силикагеле при охлаждении жидким воздухом. Сначала откачивают предварительную фракцию (при температуре —78 °C), а затем чистый аргон, проверяя его чистоту спектроскопическим методом.

Разработан эффективный метод получения значительных количеств спектрального аргона из технического аргона, содержащего 84—85% аргона, 15—16% азота и 0,1—0,2% кислорода^{14, 28}.

Метод основан на фракционированной конденсации и дистилляции смеси газов в ректификационной колонне при температуре жидкого азота. Полученный аргон содержит 0,4—0,5% азота и кислорода. Для дальнейшей очистки его пропускают над нагретыми металлической медью и металлическим кальцием.

Нашей промышленностью выпускается аргон (ТУ МХП 4315—54) двух составов (№ 1 и № 2) со следующим содержанием основного газа и примесей (в %):

	Аргон № 1	Аргон № 2
Аргон	99,7	99,2
Азот	не более 0,24	не более 0,55
Кислород	не более 0,05	не более 0,20
Двуокись углерода	не более 0,01	не более 0,05

Очистка криптона и ксенона

Разделение криптон-ксеноновой смеси и получение чистых газов (криптона и ксенона) может быть проведено методом фракционированной дистилляции с помощью жидкого этилена²⁹. При небольшом избыточном давлении (300—400 мм рт. ст.) ксенон находится при температуре жидкого этилена (-104°C) в сконденсированном состоянии. Отгоняемый криптон конденсируется жидким воздухом. Чистоту выделенного ксенона контролируют по давлению паров отдельных фракций.

Для выделения и очистки криптона и ксенона используются также методы фракционированной адсорбции и десорбции^{30—35}.

Для очистки криптона^{36, 37} газ пропускают над дегазированным металлическим кальцием при 500°C , затем вымораживают с помощью жидкого кислорода и откачивают примесь несконденсированных газов. Затем криптон медленно испаряют (при температуре ниже его температуры кипения) и отбирают среднюю фракцию; процесс повторяют несколько раз.

Очистка газовой смеси с высоким содержанием ксенона адсорбционным методом³⁰ дает возможность получить чистый ксенон (содержание примесей около 0,5%). Дальнейшую очистку этого газа от химически активных примесей проводят при пропускании над нагретым металлическим кальцием. Затем ксенон конденсируют при охлаждении жидким кислородом и откачивают несконденсированные примеси (в основном аргон и небольшое количество криптона), после чего ксенон испаряют и снова конденсируют при температуре около -110°C . Охладив до -130°C , переводят ксенон в твердое состояние и при этой температуре откачивают несконденсированный криптон.

Испытание чистоты

Для быстрого исследования чистоты редких газов наиболее часто применяют спектроскопический метод. Однако следует иметь в виду, что с повышением чистоты газа чувствительность спектроскопического определения какой-либо примеси снижается. Могут быть также использованы методы определения плот-

ности, теплопроводности, температуры плавления и других физических констант.

Методы разделения изотопов редких газов описаны в литературе; ниже приводится список работ, посвященных разделению изотопов гелия³⁸⁻⁴¹; разделению изотопов неона^{39, 40, 42-44}; разделению изотопов аргона^{39, 40, 43-45}; разделению изотопов криптона^{33, 34, 40, 46, 47}; разделению изотопов ксенона^{33, 35, 47}.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
2. M. Travers, The experimental study of gases, London—New York, 1901.
3. R. Abegg, F. Auerbach, J. Koppel, Die Edelgase, Bd. IV, 1928.
4. W. Ramsay, J. Rayleigh, Phil. Trans., 186, 196 (1895).
5. W. Ramsay, J. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., (London), 64, 183 (1898).
6. F. Fischer, O. Ringe, Ber., 41, 2017, (1908).
7. L. Holborn, H. Schulze, Ann. d. Physik, 47, 1089 (1915).
8. H. Dixon, C. Campbell, A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London), 100, 1 (1922).
9. F. Fischer, O. Hähnel, Ber., 43, 1435 (1910).
10. W. Ramsay, M. Travers, Proc. Roy. Soc. (London), 63, 438 (1897).
11. W. Ramsay, M. Travers, Proc. Roy. Soc. (London), 64, 183 (1898).
12. W. Ramsay, M. Travers, Phil. Trans., 197A, 47 (1901).
13. W. Ramsay, Z. physik. Chem., 44, 80 (1903).
14. В. Г. Фастовский, Редкие газы, Госхимиздат, 1940.
15. G. Baxter, H. Starkweather, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 11, 231 (1925).
16. G. Baxter, J. Am. Chem. Soc., 61, 1597 (1939).
17. W. Urry, J. Am. Chem. Soc., 54, 3887 (1932).
18. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
19. G. Baxter, H. Starkweather, Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., 14, 50 (1928).
20. W. Keesom, H. van Dijk, Commun. phys. Lab. Leiden, 1931, 213a.
21. C. Crommelin, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 42, 814 (1923).
22. R. Keesom, J. Lismann, Commun. phys. Lab. Leiden, 224b., 1933.
23. W. Meissner, K. Steiner, Z. ges. Kälte-Ind., 39, 49, 75 (1932).
24. G. Baxter, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 14, 57 (1928); 15, 441 (1929).
25. A. Leduc, Compt. rend., 167, 70 (1918).
26. L. Holborn, Ann. d. Physik, 47, 1089 (1915).
27. K. Clusius, Z. physik. Chem., 31B, 461 (1936).
28. В. И. Романов, В. Г. Фастовский, ЖХП, № 15 (1936).
29. K. Clusius, L. Riccobini, Z. physik. Chem., 38B, 81 (1937).
30. W. Heuse, J. Otto, Z. techn. Physik., 13, 277 (1932).
31. F. Allen, Ph. Moore, J. Am. Chem. Soc., 53, 2522 (1931).
32. K. Peters, K. Weil, Z. physik. Chem., 148A, 1 (1930); Z. angew. Chem., 50, 43 (1930).

33. W. Groth, P. Harteck, Z. Elektrochem., **47**, 169 (1941).
34. L. Clusius, G. Dickel, Z. physik. Chem., **52B**, 348 (1942).
35. K. Clusius, Z. physik. Chem., **50B**, 403 (1941).
36. W. Heuse, J. Otto, Phys. Z., **35**, 57 (1934).
37. E. Justi, Physik. Z., **36**, 571 (1934).
38. В. П. Пешков, В. М. Кузнецов, в сб.: «Получение изотопов», Изд. АН СССР, 1958 (Труды Всесоюзной конференции по применению изотопов).
39. G. Hertz, Z. Physik., **91**, 810 (1934).
40. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957.
41. B. McIntier, L. Aidrich, A. Nier, Phys. Rev., **72**, 510 (1947); **74**, 946 (1948).
42. Г. Ф. Барвих, Р. Я. Кучеров, в сб.: «Получение изотопов», Изд. АН СССР, 1958 (Труды Всесоюзной конференции по применению изотопов).
43. D. Heymann, J. Kistemaker, J. Chem. Phys., **24**, 165 (1956).
44. M. Chichelli, W. Weatherford, J. Bowman, Chem. Eng. Prog., **47**, 63 (1951).
45. М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, Атомиздат, 1960.
46. K. Clusius, G. Dickel, Naturwiss., **29**, 560 (1940).
47. G. Hertz, E. Nann, Z. Elektrochem., **58**, 612 (1954).

МЕТАН

Метан¹⁻⁵ CH_4 — бесцветный горючий газ без запаха. Молекулярный вес 16,04. Молярный объем 22,36 л. Темп. кип. —161,58 °C; темп. пл. —182,49 °C. Плотность по воздуху при 0 °C и 760 мм рт. ст. 0,5543. Вес 1 л газа при 0 °C и 760 мм рт. ст. 0,7166 г.

Плотность жидкого метана в зависимости от температуры:

Температура, °C	—180	—170	—160	—150
Плотность, г/мл	0,4516	0,4367	0,4218*	0,4069*

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров твердого и жидкого метана в зависимости от температуры:

Температура, °C	—200	—190	—180	—170
Давление, мм рт. ст.	3,68*	27,4	120	358

* Кристаллическое состояние.

Растворимость метана в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
Растворимость*	0,05563	0,04805	0,04177	0,03690	0,03308	0,03006	0,02762
Температура, °C	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость*	0,02369	0,02134	0,01954	0,01825	0,01770	0,01735	0,01700

* Объем метана при 0 °C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

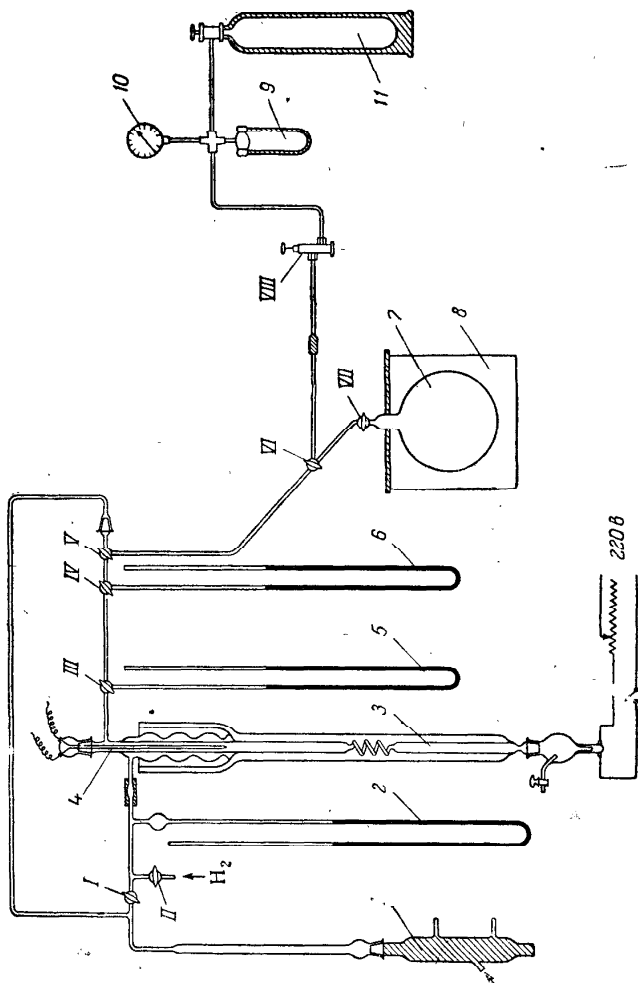


Рис. 99. Схема установки для фракционированной ректификации природного газа:
 1—диффузионный вакуумный насос; 2, 5, 6—столбчатые колонки в вакуумной рубашке;
 3—термометр; 4—колба для отбора проб; 8—термометр; 9, 11—стальные баллоны; 10—пружинный манометр; I—V—стек-
 ляннне краны; VII—стальной вентиль, VIII—пружинный манометр.

Смеси метана с воздухом взрываются при содержании метана от 5 объемн. % (нижний предел взрываемости) до 15 объемн. % (верхний предел взрываемости).

Температура воспламенения метана в смеси с воздухом 650—750 °С. Горит метан бледным синеватым пламенем. При комнатной температуре и нормальном давлении метан является химически неактивным газом.

Метан обладает наркотическим действием. Токсическая концентрация^{2,5} его 25—30% (см. также Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 35). В подземных выработках не допускается содержание метана выше 0,75 объемн. %.

Очистка природного газа⁶⁻⁸

Чистый метан получают из природного газа фракционированной ректификацией или очисткой его хроматографическими методами.

Реактивы

Уголь, активированный.

Силикагель или молекулярные сита.

Хлорид кальция, безводный.

Едкое кали или едкий натр.

Азот, жидкий.

Водород, газообразный, из баллонов.

Ацетон.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Аппаратура

Наиболее совершенные приборы для фракционированной ректификации, применяемые в настоящее время, описаны в общей части, см. стр. 52. Работа на этих приборах частично или полностью автоматизирована. Ниже приводится описание двух ректификационных стеклянных колонок, которые могут быть изготовлены в любой лаборатории.

На рис. 99 изображена схема установки для фракционированной ректификации природного газа, на рис. 100 — схема применяемой в этой установке ректификационной колонки.

Ректификационная колонка 3 (см. рис. 100) состоит из двух частей, соединенных между собой тремя витками стеклянной спирали. Такое гибкое соединение дает возможность растяжения или сжатия колонки. Внутри колонки вставлены стеклянные стержни 6 с навитой на них проволоочной спиралью 5 из никелевого серебра.

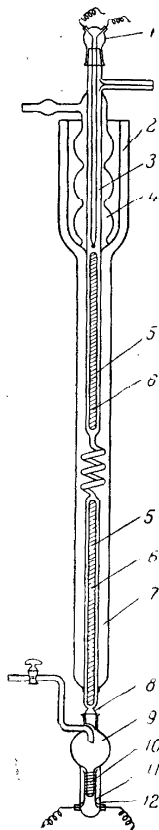


Рис. 100. Схема ректификационной колонки:

1 — шлифованная пробка; 2 — дефлегматор; 3 — колонка; 4 — водородный буфер; 5 — проволоочная спираль; 6 — стеклянные стержни; 7 — вакуумная рубашка; 8 — соединение колонки с кубом на шлiffe; 9 — куб колонки; 10 — нагревательная спираль; 11 — стеклянный шоблон; 12 — стеклянный баллон.

Колонка имеет вакуумную изоляцию, т. е. она впаива в вакуумную рубашку 7, в которой создают высокий вакуум. В верхней части рубашка образует цилиндрический резервуар 2, называемый дефлегматором. В него наливают жидкий азот для охлаждения стекающей флегмы. Рубашка и дефлегматор посеребрены, оставлены только прозрачными узкие полосы с противоположных сторон (для наблюдения).

Между дефлегматором 2 с жидким азотом и камерой стока флегмы в верхней части колонки находится буфер 4, который во время ректификации наполняют водородом. Назначение буфера — регулирование скорости стекания флегмы путем изменения условий передачи тепла в результате изменения давления водорода в буфере.

Нижняя половина водородного буфера также посеребрена изнутри, при этом условии можно получить достаточное охлаждение от резервуара с жидким азотом, чтобы регулировать скорость стекания флегмы только изменением давления водорода в буфере. В тех случаях, когда требуется меньшее охлаждение, количество жидкого азота в дефлегматоре уменьшают (ниже уровня посеребрения).

Верх колонки снабжен стеклянной припаянной пробкой 1, в которую впаивают провода медно-константановой термопары. Спай термопары помещен над верхним концом спиральной насадки.

Куб 9 колонки имеет внешний обогрев. На удлиненную часть куба надвинут стеклянный шаблон 11, на который нанесена нагревательная спираль 10. Это приспособление для нагрева заключено в стеклянный баллон 12, в котором создают высокий вакуум, предупреждающий внезапное перегорание спирали. Такой нагреватель может быть использован без заметной потери тепла и в тех случаях, когда куб колонки погружен в жидкий азот. Куб присоединен к нижней части колонки шлифом 8 и цементной замазкой. В лабораторных пользуются серией взаимозаменяемых кубов различных размеров в зависимости от количества проб газа.

Смеси жидких углеводородов с жидким воздухом взрывоопасны, поэтому для охлаждения рекомендуется применять жидкий азот или, в случае его отсутствия, принимать меры предосторожности, предупреждающие разрыв куба колонки и смешивание жидкостей (см. стр. 59).

Колонка 3 (см. рис. 99) соединена с диффузионным вакуумным насосом 1, манометрами 2, 5 и 6, со стеклянной круглодонной колбой 7 для отбора проб газа на анализ и со стальным баллоном 9 для сбора жидкого дистиллята. Последний испаряют в стальной баллон 11 для хранения чистого газа.

Все стеклянные детали аппаратуры для фракционированной ректификации изготовляют из стекла «пирекс» и тщательно закаляют при 800°C в специальной печи.

На рис. 101 представлена схема прибора для фракционированной ректификации сжиженного газа. Применяемая в этом приборе колонка представляет собой стеклянную трубку 6 (диаметр 5 мм, длина 3—5 м), изогнутую в спираль (30—40 оборотов) с небольшим наклоном. Колонка заключена в вакуумную посеребренную рубашку 5 с прозрачными полосами с противоположных сторон. Верхняя часть рубашки имеет форму резервуара 3, называемого дефлегматором. В нем находится головка 4 колонки. В дефлегматоре подвешена платформа 2 (из медной сетки), на которую во время работы колонки помещают сухой лед для охлаждения находящегося в дефлегматоре ацетона. В нижней части колонка снабжена счетчиком капель 7.

Куб колонки представляет собой термостатированный стеклянный сосуд 8, который присоединен к колонке на корковой пробке, обработанной предварительно кипячением в парафине под вакуумом. Нагрев производят электрической спиралью 9. Для сбора дистиллята служит градуированный конденсатор 10, помещенный в сосуд Дьюара 11 с непосеребренными полосками (для наблюдения).

Получение. Для очистки природного газа методом фракционированной ректификации^{7,8}, в случае использования аппаратуры, показанной на рис. 99 и 100, в кубе 9 колонки (см. рис. 100) конденсируют примерно 100 мл природного газа, предварительно очищенного обычными жидкими поглотительными растворами и высушенного. В дефлегматор 2 наливают жидкий азот. Водородный буфер 4 наполняют сухим водородом до давления, равного 1 атм*. Включают нагревательную спираль 10 и доводят до кипения содержимое куба колонки, при этом кран V (см. рис. 99) закрыт и дистилляция не происходит.

Когда в головке колонки сконденсируется достаточное количество флегмы и колонка будет полностью смочена стекающей флегмой, поддерживают равномерное, умеренное кипение в кубе колонки и устанавливают необходимую скорость стекания флегмы. Интенсивность кипения регулируют нагревом спирали и поднятием или опусканием бани с жидким азотом, в которую погружен куб колонки, таким образом, чтобы в колонке было атмосферное давление. Скорость стекания флегмы регулируют изменением давления водорода в буфере так, чтобы жидкость капала обратно в куб колонки со скоростью 5 капель в 1 сек.

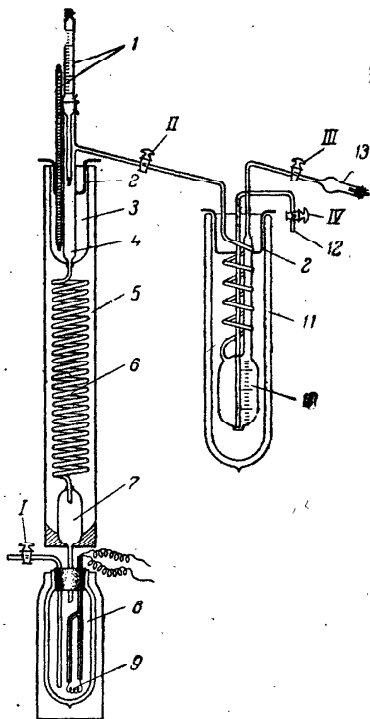


Рис. 101. Схема прибора для фракционированной ректификации сжиженного газа:

1—термометры; 2—проволочные платформы; 3—дефлегматор; 4—головка колонки; 5—вакуумная рубашка; 6—стеклянная спираль; 7—счетчик капель; 8—куб колонки; 9—нагревательная спираль; 10—градуированный конденсатор; 11—сосуд Дьюара; 12—трубка для вытеснения конденсата в сборник; 13—трубка с хлоридом кальция; I—IV—краны.

* Водородный буфер предварительно эвакуируют через кран I (см. рис. 99). Наполнение водородом производят через кран II.

После того как при налаженном режиме в верхней части колонки установится постоянная температура, начинают медленно отгонять газ, постепенно открывая кран *V*. Первую порцию отгоняющегося газа выпускают через насос *I*, пока не установится температура, соответствующая температуре кипения основного компонента — метана. Газ отгоняют при постоянной температуре и атмосферном давлении в предварительно эвакуированный и охлажденный жидким азотом стальной баллон *9*, переключая соответствующим образом краны *V* и *VI*. Последнюю порцию дистиллята снова выпускают через насос. Стальной вентиль *VIII* закрывают, удаляют жидкий азот и испаряют жидкий дистиллят из баллона *9* в предварительно эвакуированный баллон *11* для хранения чистого газа. Пробу газа для анализа отбирают в круглодонную колбу *7* емкостью 4 л, которую предварительно эвакуируют.

В случае использования аппаратуры, представленной на рис. 101, газ, после обычных очистки и высушивания, сжижают в конденсаторе *10*. Затем давлением сухого воздуха выжимают жидкий газ в термостатированный сосуд *8*. Присоединяют последний к колонке и испытывают все соединения на герметичность.

При разделении компонентов газовой смеси, имеющих температуры кипения выше -100°C , головку *4* колонки охлаждают смесью сухого льда и ацетона, которую помещают в дефлегматор *3*. Для предотвращения вспенивания сухой лед помещают на небольшую платформу *2* из медной сетки, подвешенную примерно на 0,5 см ниже уровня налитого в дефлегматор ацетона. При этом куски сухого льда спокойно растворяются и благодаря образующимся конвекционным потокам во всем резервуаре сохраняется одинаковая температура.

Включив нагрев в сосуде *8*, одновременно головку колонки охлаждают таким образом, чтобы жидкость не перегонялась и чтобы примерно через 30 мин в счетчике капель *7* появлялась флегма, это указывает на достаточное охлаждение спирали. Для того чтобы фракционированная ректификация на колонке была проведена наиболее эффективно, в счетчике капель все время должна стекать флегма со скоростью ~ 3 капель в 1 сек.

Постепенно повышают температуру в головке колонки, пока там не появится дистиллят и не установится постоянная температура, соответствующая температуре кипения наиболее летучего компонента смеси, при которой происходит его отгонка. Дистиллят собирают в градуированном приемнике *10*, охлаждаемом смесью сухого льда с ацетоном. Температура в головке колонки постоянна, пока не прекратится отгонка. Затем ее снова повышают и одновременно давлением воздуха, пода-

ваемого через трубку 13, вытесняют из приемника по трубке 12 первую фракцию в термостатированный охлажденный сосуд. В головке колонки снова устанавливается постоянная температура, при которой отгоняется вторая фракция. Таким образом проводят полную фракционированную ректификацию сжиженного газа. При разгонке фракций, кипящих ниже -100°C , для охлаждения применяют жидкий азот или воздух (см. стр. 59).

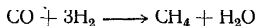
Если после фракционированной ректификации собранная основная фракция метана не имеет надлежащей степени чистоты, то можно провести дополнительную ее очистку повторными операциями вымораживания и откачки неконденсирующихся газов, как указано на стр. 313.

Очистку метана можно осуществить с большей эффективностью и более просто методами газовой хроматографии, описанными в общей части (см. стр. 59—76).

Так же, как и для некоторых других низкокипящих газов, наиболее подходящим методом для очистки метана является метод газо-адсорбционной хроматографии на активированном угле, на силикагеле и на молекулярных ситах. Указания к этому методу изложены при описании очистки водорода (см. стр. 97).

Восстановление окиси углерода водородом⁹

При взаимодействии окиси углерода и водорода при $290\text{—}300^{\circ}\text{C}$ в присутствии никелевого катализатора образуется метан:



Выход метана достигает почти 100%.

Реактивы

Нитрат никеля, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х. ч.

Хлорид кальция, безводный.

Азотная кислота, концентрированная.

Едкое кали или едкий натр, безводные.

Водород, газообразный, чистый (см. стр. 92).

Окись углерода, газообразная, чистая (см. стр. 238).

Никелевый катализатор. Катализатор не должен содержать следов серы или галогенов. Для приготовления его пористый носитель пропитывают плавлением химически чистого нитрата никеля. В качестве носителя наиболее подходящей является пористая, неглазурованная, обожженная глина. Ее измельчают на кусочки размерами 2—3 мм, обрабатывают их кипячением в азотной кислоте (в нескольких порциях) и сушат.

Взвешивают нитрат никеля из расчета 20 г Ni (что соответствует 90 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на 100 г носителя и осторожно в фарфоровой чашке при перемешивании нагревают соль, пока она не расплавится. В полученный плав нитрата никеля вносят кусочки носителя и тщательно перемешивают, пока весь плав не впитается. Полученную массу прокаливают при $550\text{—}600^{\circ}\text{C}$ в

течение 2 ч (в вытяжном шкафу) до прекращения выделения окислов азота; при этом получают окись никеля. Отсеивают мелочь и пыль, загружают кусочки в реакционную трубку (см. ниже), помещают ее в электропечь и восстанавливают окись никеля до металлического никеля в течение 13 ч пропускаям водорода при температуре, не превышающей 280 °С.

При более высокой температуре может произойти спекание металла, что понижает активность катализатора. Восстановление заканчивают, когда прекратится выделение влаги, т. е. трубка с хлоридом кальция, через которую пропускают газ, не должна увеличиваться в весе.

Окись меди, активная. Получают, как указано на стр. 146, без операции восстановления.

Аппаратура*

На рис. 102 показаны два варианта схемы установки для получения метана. Газометр 1 емкостью 15—20 л служит для приготовления исходной газовой смеси окиси углерода и водорода, которую под напором столба жидкости подают через реометр 2 и колодку 3 (длина 20 см и диаметр 2 см) с хлоридом кальция в реакционную трубку 4 с никелевым катализатором, помещенную в трубчатую электропечь 5.

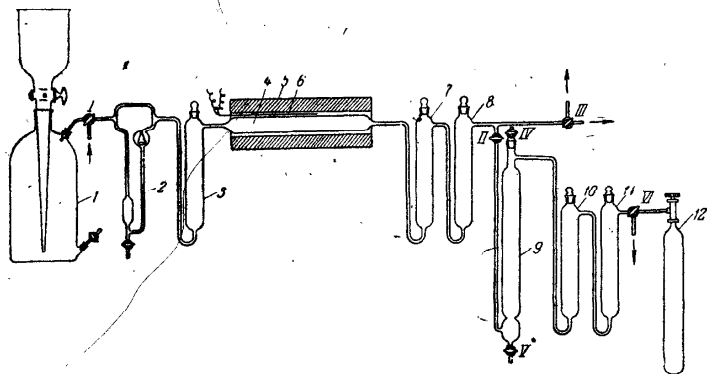


Рис. 102. Схема установки для получения метана:

1—газометр; 2—реометр; 3, 7, 10—колодки с хлоридом кальция; 4—реакционная трубка; 5—трубчатая электропечь; 6—термопара; 8, 11—колодки с кусками плавленного КОН; 9—колодка с активированной окисью меди; 12—стальной баллон; I—VI—краны.

Реакционную трубку изготовляют из иенского или, лучше, из кварцевого стекла. Она имеет диаметр 2 см и длину рабочей части 30—40 см. Концы ее оттянуты в трубки диаметром 7—8 мм и длиной 5 см (на входе в печь) и 10 см (на выходе из печи). Реакционная трубка может иметь также и U-образную форму, в таком случае печь устанавливают вертикально. Температуру в печи измеряют термопарой 6. Прореагировавшая газовая смесь поступает

* Приводится более удобная и надежная в работе аппаратура, проверенная в длительной практике работы авторов, вместо описанной в оригинальной статье (см.⁹).

в колонку 7 с хлоридом кальция для удаления влаги и затем в колонку 8 с измельченным плавленым КОН для окончательного высушивания и удаления двуокиси углерода.

По первому варианту схемы газ, выходящий из колонки 8, поступает в конденсаторы типа, приведенного на рис. 101 (конденсатор 10), охлаждаемые жидким воздухом, в которых конденсируется полученный метан. Очистку метана от примесей* CO , H_2 и N_2 проводят повторными операциями вымораживания метана и откачкой CO , H_2 и N_2 , не конденсирующихся при этом (см. стр. 313).

По второму варианту схемы газ, выходящий из колонки 8, поступает в колонку 9 (длина 40 см и диаметр 2,5 см) с активной окисью меди (см. стр. 146) для удаления водорода и окиси углерода. На колонке 9 имеется обмотка из проволоки и асбестовая изоляция. В нижней части колонка снабжена ловушкой для влаги, образующейся при окислении водорода на окиси меди. Для окончательного удаления влаги и для удаления CO_2 газ пропускают через колонки** 10 и 11 с хлоридом кальция и твердым КОН соответственно и собирают очищенный метан в эвакуированный стальной баллон емкостью 5—10 л.

Получение. Для получения чистого 100%-ного метана пользуются первым вариантом схемы. Если же в дальнейшем для проведения исследований требуются разбавленные смеси чистого метана чаще всего с азотом, то пользуются вторым вариантом схемы, по которому проводят очистку полученного метана от H_2O , CO_2 , CO и H_2 , не прибегая к методу вымораживания и откачки неконденсирующихся газов. Очистку от азота в этом случае не проводят.

Перед работой собранную установку проверяют на герметичность. В газометре I с насыщенным солевым раствором заранее готовят газовую смесь, содержащую 3 объема водорода и 1 объем окиси углерода. Для приготовления смеси применяют чистые газы. Смесь тщательно перемешивают и проверяют состав ее анализом***.

Из установки удаляют воздух, пропуская через нее азот, который подают через кран I, а выпускают через кран III или через кран VI в зависимости от того, каким вариантом схемы пользуются. Пропускают обычно 7—10-кратный объем газа по отношению к свободному объему аппаратуры. Затем включают

* Азот может попасть в газовую смесь с исходными газами, его присутствие не влияет на реакцию взаимодействия CO и H_2 в выбранных условиях. Кислород не должен присутствовать в исходных газах.

** Колонки 10 и 11, а также 7 и 8 имеют те же размеры, что и колонка 3.

*** Если необходимо получить большие количества метана, то одновременно готовят исходную смесь водорода и окиси углерода в нескольких газометрах или пользуются предварительно очищенными газами из баллонов. В этом случае в установку включают еще один реометр и в реакционную трубку подают каждый газ отдельно (см. стр. 312, рис. 103) и с определенной скоростью так, чтобы суммарная скорость составляла 0,6 л/ч.

печь 5, а при работе по второму варианту включают еще нагрев трубки 9, рассчитанный на 200 °С.

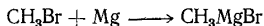
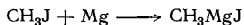
Когда в реакционной трубке 4 установится требуемая температура 290—300 °С, через установку пропускают газовую смесь из газометра со скоростью 0,6 л/ч. Если работают по первому варианту схемы, то вначале смесь выпускают через кран III под тягу, пока не будет удален весь азот. Затем подают прореагировавшую газовую смесь в конденсаторы метана. Сконденсировавшийся метан очищают от примесей CO, H₂ и N₂, как описано на стр. 59—76, 308, 313.

По второму варианту схемы газовую смесь, выходящую из реакционной трубки 4, после высушивания в колонках 7 и 8 подают через колонку 9, нагретую до 170—200 °С, и через колонки 10 и 11 в эвакуированный баллон 12, при этом предварительно продувают трубку и колонки газовой смесью, выпуская ее через кран VI. В баллоне можно готовить смеси чистого метана с азотом, содержащие любые концентрации метана.

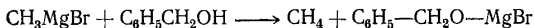
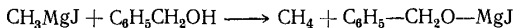
П р и м е ч а н и е. Через нагретую колонку 9 периодически пропускают сухой воздух (через краны V и IV) для окисления активной меди, образующейся при восстановлении окиси меди в процессе сгорания H₂ и CO.

Получение из метилиодида или метилбромида¹⁰⁻¹²

При действии металлического магния на метилиодид или метилбромид в малолетучем растворителе (окись гексила) получают магнийорганические соединения — магнийдометил или магнийдометил:



Полученные соединения разлагают бензиловым спиртом — веществом, также малолетучим:



Этим методом получают метан с содержанием основного продукта не меньше 99%.

Реактивы

Метилиодид или метилбромид.

Магний, металлический, стружка.

Окись гексила, перегнанная над натрием.

Бензиловый спирт.

Аппаратура

Реакцию проводят в трехгорлой круглодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником (вставлены на шлифах).

Получение. В реакционную колбу вводят 0,3 моль (7,3 г) стружки магния и 100 мл безводной окиси гексила и медленно приливают 0,2 моль сухих метилиодида или метилбромид. Реакция протекает так же, как и в эфирном растворе, который применяют при обычном осуществлении реакции Гриньяра для получения магнийгалоидалкилов. При проведении реакции допускается разогревание реакционной смеси до температуры не выше 100 °С. Затем соединяют верхнюю часть холодильника через две ловушки, охлаждаемые смесью сухого льда с ацетоном, с вакуумным насосом и с баллоном емкостью 2 л (приемником для метана).

Постепенно создают разрежение в реакционной колбе при непрерывном перемешивании раствора. При этом выделяются летучие продукты, за исключением комплекса полученного магнийорганического соединения с растворителем (давление пара окиси гексила при 20 °С составляет 0,1 мм рт. ст.). Откачивание продолжают до тех пор, пока в растворе не перестанут образовываться пузырьки газа, на что требуется не меньше 30 мин.

Баллон для собирания газа предварительно эвакуируют и плотно закрывают вентилем. Погружают реакционную колбу в смесь льда с солью и очень осторожно прибавляют через капельную воронку несколько капель чистого и дегазированного бензилового спирта (температура кипения 90 °С при 10 мм рт. ст.). Происходит медленное выделение газа, пока давление в реакционной колбе и в ловушках не поднимется до атмосферного (что обнаруживают по подъему пузырьков в капельной воронке). После этого присоединяют к системе баллон для сбора газа и постепенно подают в него газ. Первыми порциями газа промывают соединительные трубки и баллон, затем баллон снова эвакуируют и собирают чистый газ.

Испытание чистоты¹³⁻¹⁶

Для контроля чистоты измеряют физические константы метана — давление насыщенного пара, плотность в сжиженном состоянии, температуру кипения и др. (см. стр. 78—85) и сопоставляют с имеющимися в литературе данными.

О чистоте газа судят также по результатам сжигания образцов полученного метана и вычисления отношения C/H.

Если предполагают наличие некоторых примесей, например при получении метана из галоидметила, то применяют физические или химические методы анализа. Так, при анализе методом инфракрасной спектроскопии не должны обнаруживаться полосы поглощения, характерные для возможных примесей — галоидметила, карбидов, содержащих C_2 или C_4 , которые могут получиться вследствие сдвигания радикалов магнийгалоидметила, бензилового спирта и др.

Для испытания на чистоту очень подходящими являются методы газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии, которые за последнее время получают все более широкое развитие.

Используя различие в объемах удерживания ожидаемых примесей в газе, подбирают условия их четкого разделения на хроматографических колонках (см. стр. 59—69).

Наилучшие результаты при испытании метана на чистоту могут быть достигнуты при применении метода газо-адсорбционной хроматографии. В качестве адсорбентов рекомендуется применять молекулярные сита, силикагель или активированный уголь¹⁴⁻¹⁶.

Испытание чистоты проводят на хроматермографе ХТ-2М (см. стр. 85—89) или на другом приборе с детектором по теплоте сжигания (при обнаружении горючих примесей) и с детектором по теплопроводности (при обнаружении таких примесей, как N_2 , O_2 и CO_2). В первом случае газом-носителем служит воздух и во втором — гелий или аргон.

Оптимальные условия проведения испытания подбирают опытным путем (см. выше). Например, примеси H_2 , N_2 и O_2 в метане можно обнаружить при разделении на активированных молекулярных ситах типа 5А при комнатной температуре¹⁴.

Примесь CO в метане (наряду с примесями H_2 , N_2 и O_2) обнаруживают, если разделение проводят при температуре 80—100 °С на колонке (внутренним диаметром ~5 мм и длиной ~5 м), заполненной молекулярными ситами, при скорости пропускания газа-носителя 1,5—2 л/ч.

Чистоту газа характеризует хроматограмма, полученная при выбранном режиме анализа; на ней в случае отсутствия примесей имеется один пик, соответствующий по времени выхода очищенному газу.

Хранение

Для хранения метана используют стальные баллоны. Сохранение больших количеств чистых газообразных углеводородов в газометрах над водой или насыщенным солевым рас-

твором не рекомендуется по следующим причинам. Некоторые газы растворимы в чистой воде; в газ неизбежно попадает воздух; действие света благоприятствует химическим изменениям; перед применением необходимо высушивание газа, и, наконец, такие сборники газов громоздки. Целесообразно хранить газы в сжиженном состоянии в стальных баллонах емкостью примерно 0,5—1 л, снабженных игольчатыми вентилями, укрепленными на резьбе вместо головки баллона. Перед наполнением баллона его эвакуируют и охлаждают в сосуде Дьюара с жидким азотом. Сжиженный чистый газ из термостатированного сосуда, в котором он был собран при фракционированной ректификации, дистиллируют в охлажденный стальной баллон и сразу же плотно закрывают его вентилем.

Этот способ хранения газов дает возможность иметь однородные образцы чистых газов и, кроме того, позволяет выяснить, происходят ли изменения в течение длительного периода их хранения.

Получение метана $C^{13}H_4$ описано в литературе¹⁷⁻²¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Гатевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьев, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954.
6. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
7. W. E. McGillivray, J. Chem. Soc., 1932. 941.
8. Н. S. Davis, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1, 61 (1929).
9. B. Neumann, K. Jacob, Z. Elektrochem., 30, 557 (1924).
10. R. Wiebe, M. J. Brevoort, J. Am. Chem. Soc., 52, 622 (1930).
11. N. S. Rudenko, Phys. Zt. der Sowjetunion, 8, 179 (1935).
12. A. Gibaud, Bull. Soc. chim. France, 5, 619 (1955).
13. F. H. Pollard, C. J. Hardy, Chem. a. Ind., 5, 27 (1956).
14. Н. М. Туркельтауб, Б. И. Анваер, Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 13.
15. G. Kuyucos, C. E. Boord, Anal. Chem., 29, 787 (1957).
16. J. Murakami, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 316 (1959).
17. И. Г. Гвердцители, Р. Я. Кучеров, В. К. Цхакая, Доклад № 2086, представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.

18. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957.
19. М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, Атомиздат, 1960.
20. Н. Н. Тунецкий, Г. Г. Девятых, М. В. Тихомиров, А. Д. Зорин, А. Н. Николаев, в сб.: «Получение изотопов», Изд. АН СССР, 1958 (Труды Всесоюзной конференции по применению изотопов).
21. Н. Н. Тунецкий, Доклады АН СССР, 49, 577 (1954).

ЭТАН

Этан¹⁻⁴ $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ — бесцветный горючий газ без запаха. Молекулярный вес 30,07. Молярный объем 22,16 л. Темп. кип. —88,63 °С, темп. пл. —182,81 °С. Плотность по воздуху при 0 °С и 760 мм рт. ст. 1,0488. Вес 1 л газа при 0 °С и 760 мм рт. ст. 1,3561 г.

Плотность жидкого этана в зависимости от температуры:

Температура, °С	—110	—100	—90	—80
Плотность, г/мл	0,5742	0,5612	0,5482	0,5352*

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого этана в зависимости от температуры:

Температура, °С	—180	—170	—160	—150	—140
Давление, мм рт. ст.	0,0151	0,150	0,93	4,09	13,95
Температура, °С	—130	—120	—110	—100	—90
Давление, мм рт. ст.	39,17	94,6	202,5	393,3	705,4

Растворимость этана в воде при различных температурах:

Температура, °С	0	5	10	15	20	25	30
Растворимость*	0,0987	0,0803	0,0656	0,0550	0,0472	0,0410	0,0362
Температура, °С	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость*	0,0292	0,0246	0,0218	0,0195	0,0183	0,0176	0,0172

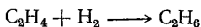
* Объем этана при 0 °С и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Смеси этана с воздухом взрывоопасны при содержании этана от 3,2 до 12,5 объемн. %. Температура воспламенения этана в смеси с воздухом 620—630 °С. Этан горит слабо светящимся пламенем.

Так же как и другие предельные углеводороды, этан химически неактивен при комнатной температуре и нормальном давлении. Подобно метану обладает действием наркотика.

Метод гидрирования этилена⁵⁻⁸

В присутствии никелевого катализатора при температуре около 150°C этилен восстанавливается водородом до этана:



Этот метод является подходящим для получения больших количеств чистого этана, так как может быть осуществлен непрерывно.

Реактивы

Нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х. ч., для приготовления катализатора (см. стр. 303).

Медь, активная (приготовление, см. стр. 146).

Азотная кислота, концентрированная.

Водород, электролитический, в баллонах.

Этилен, промывленный, в баллонах.

Хлорид кальция, безводный.

Едкое кали, плавленное.

Едкое кали, 50%-ный раствор.

Бром.

Азот и воздух, жидкие.

Аппаратура

Схема установки для получения этана показана на рис. 103. Два потока газов — водорода из баллона 1 и этилена из баллона 2 проходят отдельно через маностаты 3, реометры 4, колонки 5 с плавленным едким кали или едким натром (для высушивания и удаления двуокиси углерода), затем через обогреваемые колонки 6 с активной медью (для удаления следов кислорода) и поступают в смеситель 7. Отсюда газовая смесь поступает в реакционную трубку 8 (диаметр 2 см, длина рабочей части 50 см) с никелевым катализатором, которая помещена в электропечь 9. Для измерения температуры служит термомпара 10.

Для удаления непрореагировавшего этилена газовую смесь пропускают через две промывные склянки 11 с насыщенным раствором брома (с избытком жидкого брома на дне). Пары брома поглощают 50%-ным раствором едкого кали в промывной склянке 12. Высушивание газа проводят хлоридом кальция (в колонке 13) и плавленным едким кали (в колонке 14). Затем газ поступает в конденсаторы, охлаждаемые жидким воздухом.

Примечание 1. Размеры колонки для очистки газа от кислорода и колонок для высушивания те же, которые указаны на стр. 304—305.

2. Если для проведения исследований требуются разбавленные смеси чистого компонента с азотом или воздухом, может быть использован второй вариант схемы, показанной на рис. 102.

Получение. Собирают, как показано на рис. 103, установку, заполняют промывные склянки и колонки соответствующими

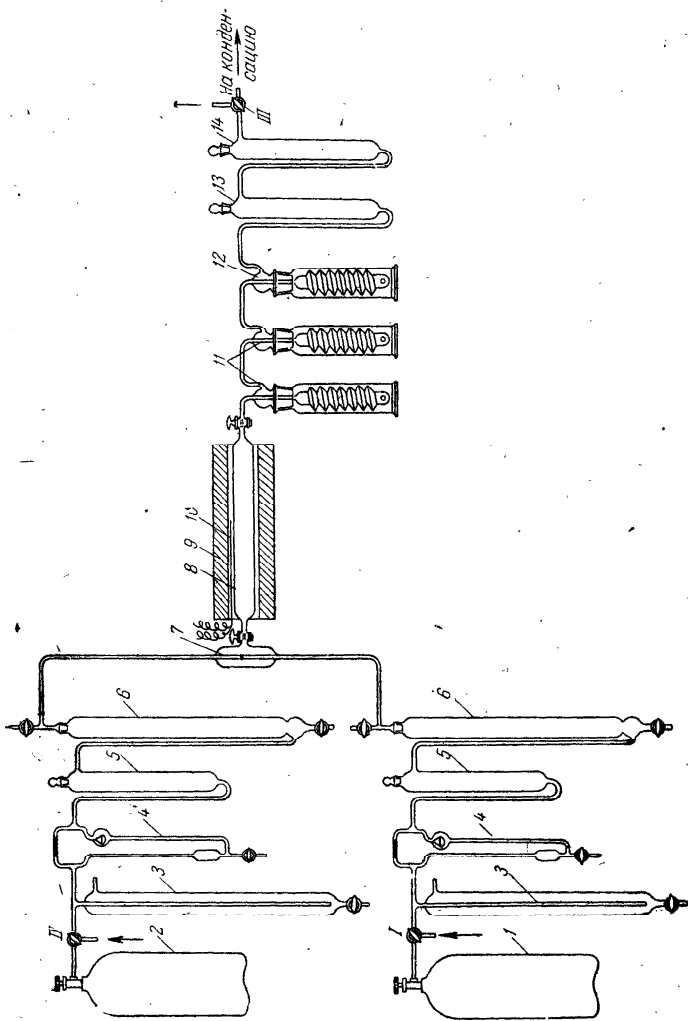


Рис. 103. Схема установки для получения этана:

1—баллон с водородом; 2—баллон с этиленом; 3—манометр; 4—реометры; 5, 14—колонки : кускам плавленного КОН; 6—колонка с активной медью; 7—смеситель; 8—реакционная трубка; 9—электрон; 10—термопара; 11—промышленные склянки с раствором брома; 12—промышленная склянка с раствором КОН; 13—колонка с хлоридом кальция; 1—11—ираны.

реагентами и проверяют установку на герметичность. Удаляют из нее воздух, пропуская через краны *I* и *II* азот в 8—10-кратном объеме по отношению к общему свободному объему аппаратуры. Азот выходит через кран *III*. После удаления воздуха включают нагрев колонок 6 (170—200 °С) и реакционной трубки 8 (140—145 °С) и подают из баллонов этилен со скоростью ~0,9 л/ч и водород со скоростью ~0,6 л/ч. Вначале установку продувают газовой смесью, выпуская ее через кран *III* под тягу. Затем соединяют реакционную трубку 8 и очистную систему с конденсаторами, в которых собирают получающийся в результате гидрирования этан, очищенный от этилена, паров брома, двуокиси углерода и водяных паров.

Для окончательной очистки жидкий этан повторно фракционируют на ректификационных колонках, отбрасывая первую и последнюю фракции (см. стр. 53 и 56).

Очень чистый этан можно получить, подвергая жидкий этан, выделенный в результате фракционированной ректификации, многократной дистилляции в высоком вакууме. Схема установки проведена на рис. 104. Этан, сжиженный в конденсаторе 5, дистиллируют в предварительно охлажденный жидким азотом конденсатор 4, являющийся в данном случае приемником. Требуемую для дистилляции температуру получают, испаря охлаждающую смесь (в которую погружен конденсатор 5) до тех пор, пока не установится по возможности постоянное необходимое для дистилляции давление паров.

Во время дистилляции откачивают вакуумным насосом газообразные примеси, выделяющиеся из этана при его замораживании.

Процесс дистилляции повторяют, для чего находящийся в конденсаторе 4 твердый этан переводят в жидкое состояние и снова дистиллируют его в конденсатор 5, одновременно откачивая примеси.

Эти операции повторяют несколько раз, пока продукт не будет удовлетворять требованиям достаточной чистоты и пока

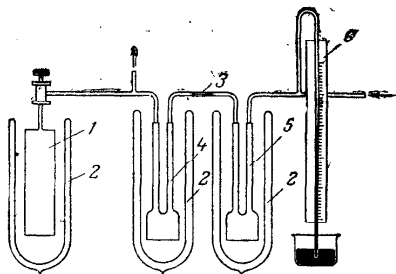


Рис. 104. Схема установки для очистки и хранения легколетучих газов:

1—стальной баллон; 2—сосуды Дьюара; 3—капилляр для отпаивания; 4, 5—конденсаторы; 6—манометр.

его физические константы не будут совпадать с известными по литературе константами для чистого газа.

Полученный чистый этан дистиллируют для хранения в эвакуированный охлажденный стальной баллон 1 емкостью 80 мл.

Для очистки этана от возможных примесей H_2 , O_2 , N_2 и C_2H_4 может быть применен сравнительно простой и более эффективный метод адсорбционной хроматографии на силикагеле или активной окиси алюминия. Разделение проводят при воздействии переменного теплового поля (хроматермография).

Подбор условий эффективного разделения очищаемого газа и примесей и приборы, применяемые для практического осуществления процесса очистки, описаны ранее (см. стр. 59—76 и стр. 316).

Метод электролиза ацетатов щелочных металлов^{5, 9-12}

При электролизе ацетатов щелочных металлов в водных или метанольных растворах на аноде протекает реакция с образованием этана:



При оптимальных условиях: плотность тока на гладком платиновом аноде $0,23 \text{ а/см}^2$ (катод из золотой проволоки), концентрация ацетата натрия в метиловом спирте $\sim 3\%$, температура $\sim 15^\circ\text{C}$, выход этана составляет 95% . При малых плотностях тока на аноде $0,72\text{—}10 \text{ ма/см}^2$ возможно образование метана.

Реактивы

Ацетат натрия или калия.

Метиловый спирт.

Уксусная кислота.

Серная кислота, дымящая и концентрированная.

Едкое кали, плавленое и 30%-ный раствор.

Пятиокись фосфора, возгонянная в кислороде (см. стр. 48).

Аппаратура

Электролизер, в котором получают этан, представляет собой склянку* снабженную пробкой с тремя отверстиями, в которые вставлены термометр, трубка для отвода газа и электроды. В качестве анода применена гладкая (блестящая) листовая платина, в качестве катода — золотая проволока, окружающая анод и расположенная к нему очень близко. Анодное пространство в приборе не отделено от катодного для того, чтобы избежать возгорания сопротивления, а также затруднений при охлаждении и образова-

* Емкость склянки зависит от количества этана, которое требуется получить. Для выделения больших количеств этана необходимо в электролизере предусмотреть слив отработанного электролита и подачу свежего.

нии щелочных продуктов в катодном пространстве. Электролизер погружают в кожух, через который циркулирует холодная вода.

Выделяющийся этан очищают от примесей двуокиси углерода, паров метанола и метилацетата, этилена, водорода*, кислорода и окиси углерода, пропуская его последовательно через промывные склянки с 30%-ным раствором KOH, с дымящей серной кислотой, с концентрированной серной кислотой и снова с 30%-ным раствором KOH. Затем газ сушат в колонках с твердым KOH и с пятиокисью фосфора. В дальнейшем газ сжижают, подвергают фракционированной ректификации (см. стр. 52), многократной дистилляции, замораживанию и откачке трудно конденсирующихся газов (см. стр. 313) или очищают хроматографическими методами (см. стр. 59—76). Конечный чистый продукт хранят в небольшом стальном баллоне.

Получение. При получении этана электролизом ацетата натрия в метанольном растворе исходят из оптимального состава электролита: 4,2 г ацетата натрия, 30 г уксусной кислоты и 100 г метилового спирта. Присутствие небольших количеств воды не оказывает влияния. Электролиз проводят при плотности тока на аноде $0,23 \text{ а/см}^2$ и при температуре 15°C . После того как в электролизер введено требуемое количество электролита и включен ток, необходимо первые порции выделяющегося газа пропустить через систему очистки и высушивания для удаления находящегося там воздуха (7—10-кратный объем по отношению к свободному объему системы). Только после полного удаления воздуха подают газ в конденсаторы для сжижения и на дальнейшую очистку.

С несколько меньшим выходом можно проводить электролиз ацетата калия в водном растворе, при этом электролит имеет состав: 45 г сухого ацетата калия в 100 г воды.

В качестве электродов используют листовые электроды из гладкой (блестящей) платины, расположенные параллельно один другому. Плотность тока $\sim 0,3 \text{ а/см}^2$, напряжение на клеммах 4 в, температура комнатная или, лучше, более низкая.

Для получения более высокого выхода этана рекомендуется поддерживать при электролизе возможно высокое соотношение между содержаниями ацетата калия и бикарбоната калия, образующегося при электролизе. Этого достигают периодическим добавлением к электролиту по каплям уксусной кислоты.

Получение из этилиодида или этилбромид^{5, 13, 14}

Метод аналогичен описанному на стр. 306 для получения метана из метилиодида или метилбромид.

* Водород может образоваться в результате реакций на катоде.

Испытание чистоты

Для проверки этана на отсутствие примесей H_2 , O_2 , N_2 и C_2H_4 методом адсорбционной хроматографии наиболее подходящими адсорбентами являются: силикагель марки МСМ или АСМ и активная окись алюминия¹⁵.

Режим испытания (на хроматермографе ХТ-2М или каком-либо другом): размеры колонки — длина 3,5—6 м, диаметр 4—5 мм, зернение адсорбента 0,25—0,5 мм, газ-носитель — гелий (при определении примесей O_2 и N_2) и воздух (при определении H_2 и C_2H_4), скорость газа-носителя 3—8 л/ч, постепенное повышение температуры во время разделения (от комнатной до 50—60°C). (См. также стр. 85, 307.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
6. A. Eucken, F. Hauck, Z. physik. Chem., 134, 161 (1928).
7. E. K. Rideal, J. Chem. Soc., 121, 309 (1922).
8. G. B. Kistiakowsky, H. Romeyn, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 57, 68 (1935).
9. J. Salauze, Bull. Soc. chim. France, [4], 37, 522 (1925).
10. R. Wiebe, K. H. Hubbard, M. J. Brevoort, J. Am. Chem. Soc., 52, 611 (1930).
11. S. N. Shukla, O. J. Walker, Trans. Farad. Soc., 28, 457 (1932).
12. A. Eucken, A. Parts, Z. physik. Chem., 20B, 184 (1933).
13. W. Fischer, W. Klemm, Z. physik. Chem., 147A, 275 (1930).
14. A. Gibaud, Bull. Soc. chim. France, 5, 619 (1955).
15. S. A. Greene, H. Pust, Anal. Chem., 29, 1055 (1957).

ПРОПАН

Пропан¹⁻⁵ $CH_3-CH_2-CH_3$ — бесцветный горючий газ. Молекулярный вес 44,10. Молярный объем 22,00 л. Темп. кип. —42,06°C; темп. пл. —187,65°C. Плотность по отношению к воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,5617. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,0193 г.

Плотность жидкого пропана в зависимости от температуры:

Температура, °C	—100	—90	—80	—70	—60
Плотность, г/мл	0,647	0,636	0,6245	0,6133	0,6021
Температура, °C	—50	—40	—30	—20	
Плотность, г/мл	0,5909	0,5794*	0,5677*	0,5555*	

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого пропана в зависимости от температуры:

Температура, °C	—180	—170	—160	—150	—140	—130
Давление, мм рт. ст.	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,034	0,201	0,87
Температура, °C	—120	—110	—100	—90	—80	—70
Давление, мм рт. ст.	3,01	8,67	21,66	48,2	97,6	182,5
						319,3
						527,9

Пропан плохо растворим в воде, при 18 °C в 1 объеме воды растворяется 0,065 объема пропана.

Смеси пропана с воздухом взрывоопасны при содержании пропана от 2,4 до 9,5 объемн. %. В смеси с воздухом пропан воспламеняется при 510 °C.

Пропан обладает наркотическим действием, по сравнению с метаном и этаном сила его наркотического действия больше*.

Метод гидрирования пропилена⁶

Наиболее подходящим методом получения пропана является метод гидрирования чистого пропилена (получение, см. стр. 339) в присутствии никелевого катализатора при температуре 130—140 °C.

Методы получения и очистки аналогичны описанным на стр. 311. Пропан конденсируют при —78 °C.

Взаимодействие пропилианида (бутиронитрила) с металлическим натрием⁶⁻⁸

При взаимодействии пропилианида с натрием образуется пропан:



По этому методу получают сравнительно чистый газ, содержащий мало примесей.

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 35.

Реактивы

Пропилцианид (бутиронитрил) C_3H_7CN .

Натрий, проволока.

Едкое кали или едкий натр, плавленные.

Пятиокись фосфора, возогнанная в кислороде (см. стр. 48).

Двуокись углерода, твердая.

Ацетон.

Получение. В круглодонную колбу емкостью ~ 300 мл, снабженную капельной воронкой и трубкой для отвода газа, помещают натриевую проволоку, эвакуируют и приливают по каплям высушенный бутиронитрил. Для безопасности колбу обертывают материей. Выделяющийся пропан пропускают через охлаждаемый до $-21^\circ C$ приемник для выделения тексана, который может образоваться при побочной реакции, и нитрила, увлекаемого с газом. Затем газ высушивают, конденсируют* и окончательно очищают повторным фракционированием, собирая каждый раз среднюю фракцию (см. стр. 52).

Очистка хроматографическим методом — см. стр. 59—76.

Испытание чистоты

О чистоте продукта судят по изменению кривой температуры плавления при нагревании⁹. Другие методы испытания чистоты — см. стр. 85, 307.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1954.
6. A. Klemm, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
7. W. Fischer, W. Klemm, Z. physik. Chem., **147**, A, 275 (1930).
8. J. Timmermans, J. chim. phys., **18**, 133 (1920).
9. J. D. Kemp, J. M. Clark, J. Egan, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1521 (1938).

* Перед подачей газа на конденсацию необходимо вначале удалить воздух из установки для очистки, пропуская через нее пропан под тягу.

н-БУТАН

н-Бутан¹⁻⁴ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ — бесцветный горючий газ. Молекулярный вес 58,12. Молярный объем 21,50 л. Темп. кип. $-0,50^\circ\text{C}$; темп. пл. $-138,350^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,0665. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,6720 г.

Плотность жидкого н-бутана в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$. . .	-50	-40	-30	-20	-10	0
Плотность, г/мл . . .	0,6511	0,6415	0,6317	0,6218	0,6115	0,6010*
Температура, $^\circ\text{C}$	+10	+20	+25	+30	+40	
Плотность, г/мл	0,5902*	0,5789*	0,5732*	0,5673*	0,5552*	

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого н-бутана в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	-120	-110	-100	-90	-80	-70	-60
Давление, мм рт. ст. . .	0,096	0,38	1,23	3,42	8,41	18,62	37,8
Температура, $^\circ\text{C}$			-50	-40	-30	-20	-10
Давление, мм рт. ст.			71,2	126,1	211,7	339,1	521,7

н-Бутан плохо растворим в воде. При давлении 760 мм рт. ст. в 100 объемах воды растворяется: при 0°C — 3,147; 4°C — 2,77; 10°C — 2,355; 15°C — 2,147 и 20°C — 2,065 объема н-бутана.

Смеси н-бутана с воздухом взрывоопасны при концентрациях от 1,8 до 8,4 объемн. %.

Как все предельные углеводороды, н-бутан нереакционно-способен при комнатной температуре и нормальном давлении.

н-Бутан обладает наркотическим действием*.

Метод каталитического гидрирования α-бутилена (бутена-1)

Для получения н-бутана применяют метод гидрирования α-бутилена водородом в присутствии никелевого катализатора при $130-140^\circ\text{C}$.

Исходные α-бутилен и водород должны быть чистыми. Способы их получения и очистки — см. стр. 92, 345. Приготовление никелевого катализатора — см. стр. 303. Методики получения и очистки н-бутана аналогичны описанным для этана (см. стр. 311).

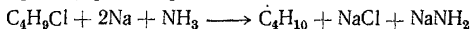
н-Бутан, получающийся в результате гидрирования α-бутилена, после очистки поступает на конденсацию. Вследствие бо-

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 35.

лее высокой температуры кипения *n*-бутана для охлаждения конденсаторов можно применять смесь твердой углекислоты с ацетоном. Окончательную очистку проводят фракционированной ректификацией и повторными дистилляцией и откачкой в высоком вакууме при температуре жидкого азота (см. стр. 52, 313) или хроматографическим методом (см. стр. 322).

Восстановление *n*-бутилхлорида^{5, 6} металлическим натрием в жидком аммиаке

n-Бутан получают восстановлением *n*-бутилхлорида металлическим натрием, растворенным в жидком аммиаке:



Реактивы

n-Бутилхлорид.

Натрий, металлический, растворенный в жидком аммиаке. Растворяют 11,5 г металлического натрия в 300 мл жидкого аммиака.

Серная кислота, 6 н. раствор.

Бром, насыщенный раствор.

Едкое кали, 30%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в кислороде (см. стр. 48).

Сульфат натрия или хлорид натрия, насыщенные растворы.

Аппаратура

На рис. 105 и 106 показаны схемы установок для получения *n*-бутана и его очистки. Для монтажа этих установок применяют обычную стеклянную

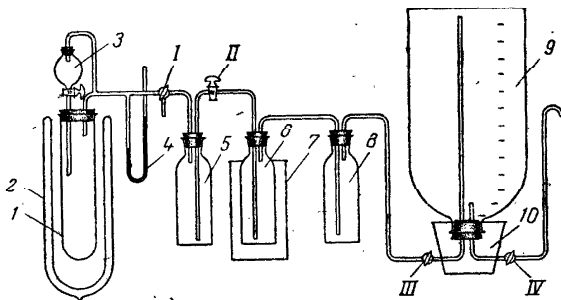


Рис. 105. Схема установки для получения *n*-бутана:

1—реакционный сосуд; 2—сосуд Дьюара; 3—капельная воронка; 4—ртутный манометр; 5—предохранительная склянка; 6, 7—баня с ледяной водой; 8—промывные склянки; 9—аспиратор; 10—водяной затвор; I—IV—краны.

аппаратуру: промывные склянки любой конструкции, осушительные колонки, конденсаторы, Дьюаровские сосуды, аспираторные бутылки и т. п.

Получение. Собранные установки проверяют на герметичность. При получении *н*-бутана нет необходимости в удалении воздуха из установки и продувки ее получаемым бутаном, так как реакция образования бутана протекает при низкой температуре (в растворе жидкого аммиака, имеющего температуру около $+33^{\circ}\text{C}$) и конденсацию бутана проводят при сравнительно высокой температуре (-70°C), при которой воздух не конденсируется.

В реакционный сосуд 1 (см. рис. 105), находящийся в дьюаровском сосуде 2 со смесью твердой углекислоты с ацетоном (поддерживают температуру около -35°C), вводят 300 мл жидкого аммиака, в котором растворено 11,5 г металлического натрия. Сосуд плотно закрывают пробкой, и из капельной воронки 3 медленно добавляют к раствору 23,2 г *н*-бутилхлорида. Выделяющийся газ (после удаления из него аммиака в промывной склянке 6 с ледяной водой и в промывной склянке 8 с 6 н. раствором серной кислоты) собирают над соевым раствором в аспираторе 9.

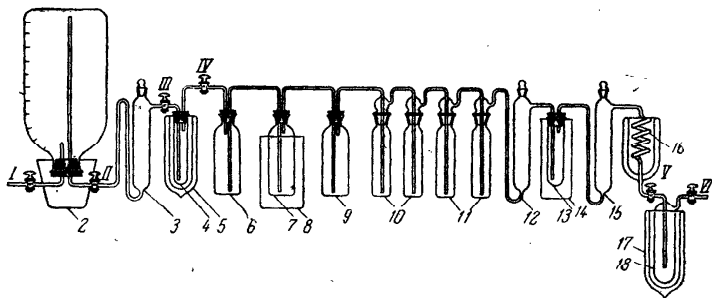


Рис. 106. Схема установки для очистки *н*-бутана:

1—градуированный аспиратор с полученным *н*-бутаном; 2—водяной затвор; 3, 12, 15—колонки для высушивания; 4, 7, 9, 10, 11—промывные склянки; 5—сосуд Дьюара со смесью сухого льда с ацетоном (температура около -35°C); 6—предохранительная склянка; 8, 14—бани с ледяной водой; 13—пустая склянка; 16—амеевиковый конденсатор; 17—сосуд Дьюара; 18—приемник чистого *н*-бутана; I—VI—краны.

Полученный газ очищают, пропуская его после высушивания безводным хлоридом кальция в колонке 3 (см. рис. 106) через ряд промывных склянок: с раствором натрия в жидком аммиаке для удаления непрореагировавшего *н*-бутилхлорида (склянка 4, находящаяся в дьюаровском сосуде 5); с ледяной водой и 6 н. раствором H_2SO_4 для удаления аммиака (склянки 7 и 9); с насыщенной бромной водой для удаления непредельных соединений (склянки 10); с раствором KOH для

Давление паров жидкого изобутана в зависимости от температуры:

Температура, °С	—150	—130	—110	—100	—90	—80
Давление, мм рт. ст.	0,00115	0,060	0,96	2,87	7,44	17,19
Температура, °С	—70	—60	—50	—40	—30	—20
Давление, мм рт. ст.	36,06	69,79	126,2	215,3	349,4	543,0

Нижний и верхний пределы взрываемости смесей изобутана с воздухом такие же, как и для *n*-бутана, т. е. от 1,8 до 8,4 объемн. %.

Наркотическое действие изобутана, так же как и *n*-бутана, более сильное, чем метана и этана. С увеличением числа атомов углерода сила наркотического действия возрастает. Токсическая концентрация* 25—30%.

Метод каталитического гидрирования изобутилена

Наиболее надежным методом получения изобутана является метод гидрирования изобутилена водородом в присутствии никелевого катализатора при 130—140 °С.

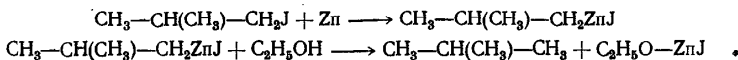
Получение чистых изобутилена и водорода (см. стр. 92, 351).

Приготовление никелевого катализатора (см. стр. 303).

Получение и методы очистки аналогичны описанным для этана (см. стр. 311, 319, а также стр. 322).

Действие пары цинк-медь на иодистый изобутил^{5, 6}

При действии пары цинк-медь на иодистый изобутил образуется изобутан:



Реактивы

Цинк листовой.

Сульфат меди.

Иодистый изобутил.

Спирт этиловый, абсолютный.

Нитрат серебра, концентрированный раствор.

Едкое кали, 50%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный

Воздух, жидкий.

Азот, жидкий.

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 46.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Пара цинк-медь. Пару цинк-медь готовят из отрезков очень тонкого листового цинка. Поверхность цинка предварительно корродируют в незначительной степени и затем обрабатывают несколько раз очень разбавленным, слегка окрашенным раствором сульфата меди, пока на цинке не образуется толстый порошкообразный слой. Обработанный цинк промывают в спирте и эфире и просушивают в токе CO_2 .

Аппаратура

Для проведения реакции между иодистым изобутилом и парой цинк-медь применяют круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Емкость колбы может быть различной в зависимости от того, какое количество газа необходимо получить.

Для химической очистки, высушивания и конденсации выделяющегося газа применяют обычные промывные склянки, колонки и конденсаторы.

Для фракционирования в вакууме используют высоковакуумную систему для откачки.

Получение. Раствор 1 вес. ч. иодистого изобутила в 1 вес. ч. абсолютного спирта вводят в соприкосновение с парой цинк-медь в реакционной колбе, из которой предварительно вытесняют воздух, пропуская через нее азот*. Реакцию проводят при незначительном нагревании.

Выделяющийся изобутан подвергают тщательной очистке. Для этого сначала собирают его в большие газометры над водой, из которых пропускают газ через конденсаторы, охлаждаемые смесью твердой углекислоты с ацетоном. Затем снова испаряют газ и пропускают его несколько раз при 50°C над парой цинк-медь, увлажненной спиртом, до тех пор, пока из газа не будет удален иодистый изобутил. Под конец газ промывают концентрированным раствором нитрата серебра, 50%-ным раствором KOH , сушат безводным хлоридом кальция, затем конденсируют.

Для окончательной очистки газ подвергают фракционированию в высоком вакууме при температуре жидкого азота с откачкой неконденсирующихся газов и других газообразных примесей. Фракционирование повторяют до тех пор, пока не перестанет выделяться газ (см. стр. 313).

Для удаления следов *n*-бутана газ фракционируют при температуре от -120 до -115°C . При этой температуре давление пара *n*-бутана практически равно нулю, а давление пара изобутана — ниже 1 мм рт. ст.. Для проведения этой операции сконденсированный газ из конденсатора, охлаждаемого до температуры от -120 до -115°C , дистиллируют в конденсатор, охлаждаемый жидким воздухом. После того как перегонится

* Цинкорганические соединения на воздухе самовоспламеняются, поэтому с ними можно работать лишь в атмосфере инертного газа.

$\frac{3}{4}$ от общего количества конденсата, дистилляцию прекращают и конденсатор отделяют. Операцию фракционирования повторяют до 10 раз. Ввиду очень низкого давления пара изобутана при температуре от -120 до -115°C операция повторного фракционирования очень длительна (до одной недели). Очищенный продукт переводят (см. стр. 308) в небольшие стальные баллоны для хранения.

С гораздо большей эффективностью и более быстро можно проводить очистку изобутана хроматографическими методами (см. стр. 322).

Испытание чистоты

Степень чистоты изобутана проверяют так же, как указано на стр. 307, 323.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьев а, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. A. Eucken, F. Hauck, Z. physik. Chem., 134, 161 (1928).
6. F. M. Seibert, G. A. Burrell, J. Am. Chem. Soc., 37, 2684 (1915).

НЕОПЕНТАН (2,2-ДИМЕТИЛПРОПАН)

Неопентан¹⁻⁴ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ — бесцветный горючий газ. Молекулярный вес 72,15. Темп. кип. $9,50^\circ\text{C}$; темп. пл. $-16,550^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,4872. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 3,2159 г. Плотность жидкого неопентана по отношению к плотности воды при 0°C $d_0^\circ=0,613$.

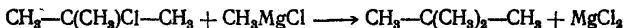
Давление паров жидкого неопентана в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	—10	0	+10	+20
Давление, мм рт. ст.	354,5	532,9	775,2	1094,4

Неопентан нерастворим в воде, растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире. По своим химическим свойствам неопентан, относящийся к предельным углеводородам, при обычных условиях химически инертен.

Взаимодействие *трет*-бутилхлорида с метилмагнийхлоридом в толуоле⁵⁻⁷

Неопентан образуется при взаимодействии *трет*-бутилхлорида с метилмагнийхлоридом в толуоле при 45—50 °С:



Выход неопентана 42—50 %.

Реактивы

Трет-бутилхлорид.

Метилмагнийхлорид.

Толуол, перегнанный.

Серная кислота, 85%-ный раствор.

Едкое кали, 25%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Аппаратура

Неопентан получают в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром.

Для очистки выделяющегося неопентана применяют предварительное фракционирование на колонке, схема конденсатора которой показана на рис. 107; промывку и высушивание газа проводят в обычных промывных склянках и колонках; повторное фракционирование — на более эффективных колонках (см. стр. 52). Для окончательной очистки неопентана проводят повторную конденсацию и откачку в высоком вакууме (10^{-6} мм рт. ст.).

Получение. В реакционную колбу, из которой предварительно удаляют воздух продувкой азотом, вводят требуемое количество толуола и растворяют в нем *трет*-бутилхлорид и метилмагнийхлорид. Раствор постепенно нагревают до 45—50 °С при непрерывном перемешивании мешалкой. Выделяющийся неопентан, не содержащий олефинов, после высушивания конденсируют при —78 °С. Сконденсировавшийся газ подвергают предварительной фракционированной ректификации на насадочной колонке (размеры рабочей части: длина 42 см, диаметр 1,2 см), снабженной конденсатором (см. рис. 107) для полной конденсации флегмы и краном 2 с отверстием диаметром 2 мм для

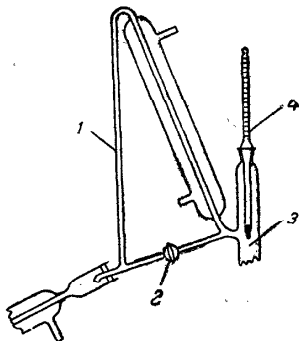


Рис. 107. Схема конденсатора ректификационной колонки:
1—трубка (диаметр 8 мм); 2—кран; 3—головка колонки; 4—термометр.

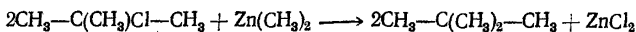
регулирования отбора дистиллята. В кожухе колонки поддерживают температуру 9—10°C и в конденсаторе флегмы — температуру 0—3°C циркулированием соответственно охлажденной воды. Головка колонки изолирована асбестом. На такой колонке ректификацию можно проводить под уменьшенным давлением.

Дистиллят после первого фракционирования испаряют и промывают 85%-ным раствором серной кислоты и затем 25%-ным раствором КОН, высушивают хлоридом кальция, затем конденсируют. Конденсат еще раз подвергают фракционированной ректификации на более эффективных колонках и собирают среднюю фракцию. Из этой фракции дистиллируют среднюю порцию в охлаждаемый жидким азотом стеклянный конденсатор, из которой откачиванием до давления 10^{-6} мм рт. ст. удаляют следы растворенного воздуха и других газообразных примесей, выделяющихся при замораживании продукта. Снова расплавляют продукт, дистиллируют среднюю порцию его в другой конденсатор, охлажденный до температуры жидкого азота, и повторяют откачку примесей.

Для хранения очищенный продукт дистиллируют в предварительно полностью эвакуированный и охлажденный до температуры жидкого азота стальной баллон емкостью 0,5—1 л.

Действие цинкдиметила на *трет*-бутилхлорид в толуоле⁸

При действии цинкдиметила на *трет*-бутилхлорид в толуоле при 5°C образуется неопентан:



Выход неопентана 65,6%.

Реактивы

Цинковая пыль.

Окись меди.

Метиллиодид.

Толуол, очищенный фракционированной дистилляцией.

Трет-бутилхлорид.

Серная кислота.

Хлорид кальция, безводный.

Силикагель.

Аппаратура

Получение цинкдиметила проводят в круглодонной колбе емкостью 5 л, снабженной обратным холодильником (длина 40 см). К верхней части обратного холодильника присоединена стеклянная гребенка (из трубки диаметром 1 см), второй конец которой ведет к аналогичному обратному холодильнику, вставленному в трехгорлую колбу емкостью 5 л, предназначенную для полу-

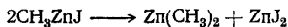
чения неопентана. Колба снабжена мешалкой и капельной воронкой. В гребенке имеется боковой патрубок для подачи инертного газа (двуокиси углерода или азота).

Для очистки, высушивания и конденсации неопентана применяют промывные склянки и конденсаторы любой конструкции. Все соединения рекомендуется делать на шлифах.

Получение. Из первой колбы вытесняют воздух, продувая ее азотом, не содержащим кислорода. Вводят в нее 960 г цинковой пыли и 120 г окиси меди (для образования пары цинк-медь) и добавляют 1,1 кг (7,75 моль) метилиодида. Помешают колбу на масляную баню и нагревают ее до $\sim 45^\circ\text{C}$. Через боковой патрубок гребенки пропускают небольшой поток азота, который выходит через воронку другой колбы в тягу.

Реакция между метилиодидом и парой цинк-медь заканчивается через 10 ч, при условии, что пара достаточно активна. Когда реакция прекращается, что видно по исчезновению стекающей флегмы в обратном холодильнике, останавливают поток азота и в другую колбу вливают через капельную воронку 500 мл толуола. В верхнюю часть воронки вставляют тройник.

Обратный холодильник на первой колбе нагревают паром и температуру масляной бани постепенно повышают до 180°C (в течение 2 ч). Метилцинкиодид, находящийся в колбе, разлагается на цинкдиметил и иодид цинка:



При нагревании цинкдиметил дистиллируется в толуол, находящийся во второй колбе. Во время дистилляции цинкдиметила через тройник воронки пропускают азот.

После окончания дистилляции охлаждают первую колбу и боковой патрубок гребенки соединяют с установкой для очистки, высушивания и конденсации, состоящей из промывной склянки с водой, двух склянок с 85%-ной серной кислотой, пустой склянки, колонки с безводным хлоридом кальция, трубки (длина 100 см и диаметр 1,5 см) с сухим силикагелем, змеевикового конденсатора (-10°C), приемника (-78°C) и ловушки (-78°C).

Колбу с толуолом и цинкдиметилем охлаждают до 5°C и прибавляют в течение 5 ч раствор 525 мл (около 4,8 моль) трет-бутилхлорида в 750 мл сухого толуола. После прибавления всего раствора смесь оставляют стоять 15 ч. Затем температуру бани постепенно повышают до 50°C . При указанных операциях происходит выделение газа (по-видимому, в результате побочных реакций), но на этот газ серная кислота не оказывает действия, и он не конденсируется в ловушке при -78°C .

К нагретой до 50°C реакционной смеси очень осторожно прибавляют через капельную воронку 200 мл воды. При этом происходит бурное выделение неопентана. Он проходит систему очистки, не вызывая изменения цвета серной кислоты, конденсируется при -10°C и замораживается в приемнике при -78°C . После введения всего объема воды выделение газа прекращается, и аппарат продувают азотом. Окончательную очистку газа проводят так, как указано на стр. 322, 328.

Испытание чистоты

Для проверки степени чистоты продукта применяют методы, указанные на стр. 307, 323.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьев, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. W. Koglin, Kurzes, Handbuch der Chemie, Göttingen, 1954.
5. F. C. Whitmore, A. R. Lux, J. Am. Chem. Soc., 54, 3451 (1932).
6. F. C. Whitmore, G. H. Fleming, J. Am. Chem. Soc., 55, 3803 (1933).
7. J. G. Aston, G. H. Messerly, J. Am. Chem. Soc., 58, 2354 (1936).
8. F. L. Howard, F. W. Mears, A. Fookson, P. Pomerantz, D. B. Brooks, J. Res. Nat. Bur. Stand., 38, 365 (1947).

ЭТИЛЕН (ЭТЕН)

Этилен¹⁻⁴ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — бесцветный горючий газ. Имеет очень слабый запах, немного сладковатый. Молекулярный вес 28,05. Молярный объем 22,24 л. Темп. кип. $-103,70^{\circ}\text{C}$; темп. пл. $-169,15^{\circ}\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 0,9740. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,2594 г.

Плотность жидкого этилена в зависимости от температуры:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	-150	-140	-130	-120	-110	-100
Плотность, г/мл	0,6310	0,6182	0,6045	0,5910	0,5772	0,5630*

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого этилена в зависимости от температуры:

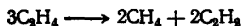
Температура, °C	—160	—150	—140	—130	—120	—110
Давление, мм рт. ст.	3,94	15,11	45,9	117,0	259,5	516,2

Растворимость этилена в воде в зависимости от температуры:

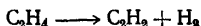
Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
Растворимость*	0,226	0,191	0,162	0,139	0,122	0,108	0,098

* Объем этилена при 0 °C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Смеси этилена с воздухом взрывоопасны в пределах концентраций этилена от 2,7 до 28,6 объемн. %. Этилен устойчив приблизительно до 350 °C, выше этой температуры он начинает разлагаться на метан и ацетилен:



При более высоких температурах этилен разлагается на ацетилен и водород:



В смеси с воздухом этилен воспламеняется при атмосферном давлении при 542—547 °C. Горит слабо коптящим пламенем.

Этилен легко вступает в реакции присоединения, способен к реакциям изомеризации, полимеризации и др.

Наркотическое действие этилена слабее, чем метана*.

Метод дегидратации этилового спирта в присутствии активной окиси алюминия⁵⁻⁸

При пропускании паров этилового спирта над нагретым до температуры 400—450 °C катализатором — активной окисью алюминия — происходит отщепление воды с образованием этилена.

В качестве катализаторов могут быть применены также плавный бисульфат натрия, осажденная гидроокись алюминия, безводный сульфат алюминия, силикат алюминия, каолин и даже осколки неглазурованных глиняных тарелок.

В табл. 7 указана активность некоторых катализаторов при проведении реакции дегидратации этилового спирта.

* Н. В. Лааарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 44.

Таблица 7

Активность катализаторов при реакции дегидратации этилового спирта с образованием этилена ($\text{см}^3/\text{мин}$)

Температура реакции, °C	Бисульфат натрия плавленный	Гидроксид алюминия осажденная	Сульфат алюминия безводный	Силикат алюминия х. ч.
210	5	—	—	—
260	16	5	—	—
270	14	12	3	2,5
340}	Выделение углерода	90	75	54
370}		120	100	78

Реактивы

Этиловый спирт, перегнанный, х. ч. Используют фракцию, кипящую при 78—78,5 °C.

Активная окись алюминия, продажная.

Хлорид кальция, безводный.

Едкое кали, 30%-ный раствор.

Воздух, жидкий.

Ацетон.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Аппаратура

Для получения этилена применяют установку, схема которой изображена на рис. 108. Пары этилового спирта, нагреваемого в колбе 2 емкостью ~1 л, снабженной дефлегматором 3, поступают в реакционную трубку 4, наполненную катализатором. Трубку изготавливают из кварца (длина рабочей части трубки 40—50 см, диаметр 2 см). Она помещена в электропечь 5, снабженную автоматическим терморегулятором. Температуру измеряют термометром 6.

Продукты реакции, состоящие в основном из этилена, паров воды и непрореагировавшего спирта, через холодильник 7 и ловушку 8 поступают в промывные склянки 9 (с 30%-ным раствором КОН, охлаждаемым до 0 °C), осушительные колонки 10 и 11 (с безводным хлоридом кальция). Затем газ поступает на конденсацию.

Получение. Собрannую, как показано на рис. 108, установку продувают азотом для удаления из нее воздуха через краны I и II. В колбу 2 наливают этиловый спирт, который предварительно разгоняют, и собирают фракцию, кипящую в пределах 78—78,5 °C. Нагревают содержимое колбы на водяной бане I до кипения и вначале выпускают пары спирта через кран I (для удаления воздуха из колбы и дефлегматора). Включают электропечь 5 и устанавливают в ней температуру 420—450 °C. Подают пары спирта через кран I в реакционную трубку 4, скорость их подачи регулируют кранами I и II таким образом, чтобы можно было считать в первой промывной склянке 9 пузырьки этилена, выходящего из реакционной трубки.

После продувки установки этиленом газ подают в конденсаторы, охлаждаемые жидким воздухом. Сжиженный этилен подвергают дальнейшей очистке фракционированной ректификацией (см. стр. 52). Для окончательной очистки собранной после повторной ректификации средней фракции этилена применяют

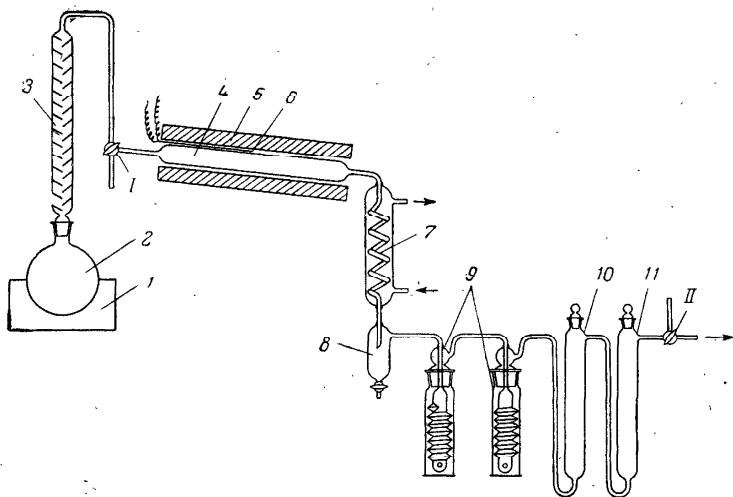


Рис. 108. Схема установки для получения этилена:

1 — водяная баня; 2 — колба с этиловым спиртом; 3 — дефлегматор; 4 — реакционная трубка; 5 — электропечь; 6 — термопара; 7 — холодильник; 8 — ловушка; 9 — промывные склянки; 10 и 11 — колонки с хлоридом кальция; I, II — краны.

метод вымораживания с откачкой неконденсирующихся газов (см. стр. 313). Для хранения чистый этилен переводят дистилляцией в охлажденный и эвакуированный стальной баллон (см. стр. 308).

Для получения этилена была применена более простая аппаратура⁷ (рис. 109) и в качестве катализатора использованы кусочки (размером 3—4 мм) неглазурованных глиняных тарелок. В присутствии этого катализатора образование этилена происходит при 400—450 °С. Вместо стеклянной трубки использована медная трубка 2. Трубка покрыта асбестом, поверх которого нанесены обогревательная спираль 4 и снова асбестовая изоляция. Трубка заключена в стальной кожух 5 с обшивкой из асбеста. На концах трубки приварены холодильники 3 из меди толщиной 1 мм. В середине обогреваемой части трубки

припаян медный карман 6 для термопары. Верхняя часть трубки закрыта пробкой, в которую вставлена капельная воронка 1 для подачи в трубку этилового спирта. К нижнему концу трубки присоединена двухгорлая склянка (на рисунке не показана), служащая приемником для стекающего непрореагировавшего спирта и воды, образующейся в результате реакции дегидратации.

При получении этилена в описанной реакционной трубке, удаляют вначале из нее и двухгорлой склянки воздух продува-

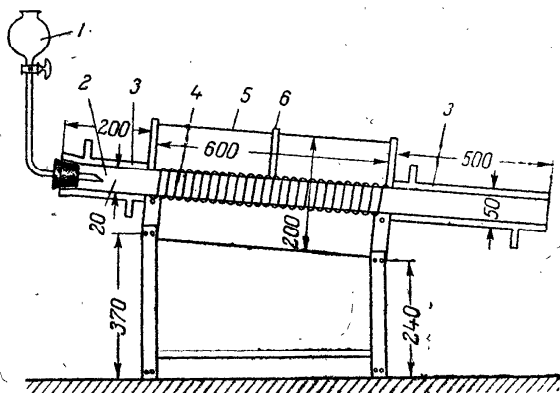


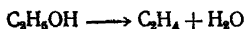
Рис. 109. Схема трубки для получения этилена:

1—капельная воронка; 2—медная трубка; 3—холодильники; 4—обогревательная спираль; 5—стальная трубка; 6—карман для термопары.

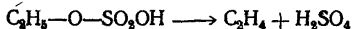
нием азотом, устанавливают температуру 400 °С и подают этиловый спирт со скоростью 1—2 капли в 1 сек. Образующийся этилен поступает на очистку. Этим способом можно получать до 20 л/ч этилена.

Метод дегидратации этилового спирта в присутствии водоотнимающих средств^{9, 10}

В присутствии водоотнимающих средств — концентрированной серной кислоты или сиропообразной фосфорной кислоты протекает реакция дегидратации этилового спирта с образованием этилена:



Реакция с серной кислотой протекает с образованием сложного эфира этилсерной кислоты, который при нагревании распадается на этилен и серную кислоту:



Более чистый газ получают по реакции дегидратации спирта фосфорной кислотой.

Реактивы

Этиловый спирт, абсолютный.

Фосфорная кислота, сиропообразная или серная кислота, концентрированная.

Сульфат алюминия, обезвоженный.

Едкое кали, 30%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Воздух, жидкий.

Аппаратура

Для проведения реакции дегидратации этилового спирта применяют трехгорлые круглодонные колбы различной емкости, снабженные капельной воронкой, термометром и трубкой для отвода газа (вставлены на шлифах). Сливная трубка капельной воронки оттянута в капилляр, доходящий почти до дна колбы. Термометр также должен быть погружен в жидкость. Для очистки полученного этилена применяют промывные склянки и осушительные колонки любой конструкции (см. стр. 45, 51).

Получение. Предварительно из системы полностью удаляют воздух, продувая ее азотом. При дегидратации этилового спирта фосфорной кислотой в колбу вводят 50—60 мл сиропообразной фосфорной кислоты, нагревают ее (на песчаной бане) до 200—230°C (не выше) и поддерживают в дальнейшем эту температуру. Приливают понемногу этиловый спирт таким образом, чтобы образующийся этилен выделялся с умеренной скоростью. Для равномерного выделения этилена капельную воронку закрывают пробкой с трубкой, которую присоединяют на тройнике к трубке для отвода образующегося газа из реакционной колбы.

Выделяющимся газом вначале продувают систему очистки, состоящую из водяного холодильника, снабженного в нижней части ловушкой для стока конденсирующейся воды; двух промывных склянок с 30%-ным раствором КОН, охлажденным до 0°C, и двух осушительных колонок с безводным хлоридом кальция. Затем газ конденсируют и для окончательной очистки фракционируют (см. стр. 52).

Полученную среднюю фракцию подвергают многократным замораживаниям с откачкой неконденсирующихся примесей (см. стр. 313).

При дегидратации этилового спирта концентрированной серной кислотой применяют ту же аппаратуру, что и при использовании в качестве водоотнимающего средства фосфорной кислоты. После того как из установки полностью удален воздух, в колбу вводят свежеприготовленную смесь 30 мл абсолютного этилового спирта и 90 мл концентрированной серной кислоты и добавляют 25 г обезвоженного сульфата алюминия.

Содержимое колбы постепенно нагревают на песчаной бане до 160 °С и понемногу приливают из капельной воронки смесь 150 г спирта и 300 г концентрированной серной кислоты так, чтобы выделение газа было умеренным и равномерным. Очистку выделяющегося газа проводят так же, как и в случае дегидратации спирта фосфорной кислотой.

Примечание. Для получения больших количеств этилена повторяют описанные операции, вновь загружая в колбу требуемые исходные вещества.

Очистка технического этилена¹¹⁻¹³

Технический этилен, который получают из этилового спирта или из продуктов пиролиза нефти и очищают низкотемпературной ректификацией, имеет достаточную степень чистоты (99—99,5%). Он вполне может служить исходным материалом для получения этилена высокой степени чистоты методом повторной фракционированной ректификации с отбором средней фракции и методом многократной дистилляции в вакууме с откачкой неконденсирующихся примесей.

Второй способ очистки (главным образом от примесей этана и других предельных углеводородов) основан на связывании этилена в комплекс с хлоридом меди $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ и последующем разрушении комплекса при температуре 60—70 °С с выделением чистого этилена.

Наиболее эффективными являются хроматографические методы очистки этилена (см. стр 59—76).

Реактивы

Едкое кали, плавленое.

Ацетон.

Воздух, жидкий.

Хлорид меди (I) Cu_2Cl_2 .

Соляная кислота, концентрированная.

Диоксид углерода, твердая (сухой лед).

Аппаратура

Для удаления следов CO_2 из газа и для высушивания его применяют колонки любой конструкции (см. рис. 24, стр. 45). Для проведения фракционированной ректификации и дистилляции в вакууме с откачкой примесей, кроме описанных на стр. 25, 298, 313 установок, применяют еще колон-

ку типа Подбильняка (длина 1 м и диаметр 8 мм) с насадкой — спираль из нихромовой проволоки. Колонка сконструирована для работы при постоянном давлении 1 атм.

Конструкция головки колонки с частичным возвратом приведена на рис. 110. Температуру в головке колонки 2 измеряют четырехспайной термопарой, помещаемой в чехол 1. В кольцевом пространстве рубашки 3, наполненной жидкими углеводородами (пропилен или пропан), находится мешалка 4. Изменение скорости перемешивания является удобным способом регулирования охлаждения расположенной в центре головки колонки 2, при этом положение уровня жидкого воздуха в рубашке 5 оказывает незначительное влияние при условии, если промежуточная стенка рубашки изготовлена достаточно толстой (из листовой меди ~4 мм толщиной).

Колонка 2 соединена со стеклянной аппаратурой, состоящей из нескольких колб для сбора фракций, установки для повторной дистилляции в вакууме без применения смазываемых кранов (см. стр. 313), устройства для перевода под вакуумом этилена в стальные баллоны для хранения и из обычной высоковакуумной системы для откачки.

Для очистки этилена по методу связывания его в комплекс с хлоридом меди (I) применяют стальные автоклавы и стальные баллоны емкостью 1—2 л, выдерживающие давление до 100 атм.

Очистка. Перед фракционированием всю систему продувают азотом, во время фракционирования непрерывно пропускают азот или поддерживают разрежение. Таким образом этилен после введения его в куб колонки для первой ректификации уже больше не соприкасается с воздухом.

Ректификацию проводят при флегмовом числе 10 : 1. Собирают среднюю фракцию, составляющую примерно 50% (первую и последнюю фракцию отбрасывают). Проводят еще одну ректификацию и также собирают среднюю фракцию. Затем соединяют обе полученные фракции и возвращают в куб колонки для вторичной ректификации. Снова собирают среднюю фракцию (50%). Для окончательного удаления растворенных примесей из жидкого этилена подвергают его повторной дистилляции в вакууме (из одного конденсатора в другой) с откачкой выделяющихся при замораживании растворенных примесей. Чистый этилен хранят в стальных баллонах.

Если этилен очищают по методу связывания его в комплекс с хлоридом меди (I), то поступают следующим образом. По-

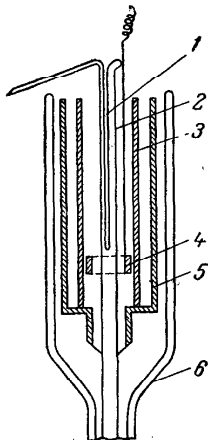


Рис. 110. Головка ректификационной колонки (заштрихованные части — медные):

1 — чехол для термопары;
2 — колонка; 3 — рубашка с жидкими углеводородами; 4 — мешалка (кольцевой плунжер); 5 — рубашка с жидким воздухом; 6 — вакуумная рубашка.

рошкообразную соль (Cu_2Cl_2) перемешивают с толченым белым кирпичом, предварительно промытым соляной кислотой, тщательно отмытым дистиллированной водой и высушенным.

Полученной смесью заполняют стальной автоклав. Затем автоклав промывают несколько раз этиленом, охлаждают до 0°C , заполняют этиленом до давления 60 атм и оставляют на 10—12 ч для образования комплекса. Через 12 ч выпускают из автоклава непрореагировавший этилен до тех пор, пока в автоклаве не устанавливается давление 1,95 атм, равное давлению паров комплекса $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. После этого нагревают автоклав до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ для разрушения комплекса и перегоняют выделяющийся чистый этилен в стальной баллон.

Для эффективной очистки технического этилена можно применять метод газо-адсорбционной хроматографии на силикагеле или активной окиси алюминия, так же как и для очистки этана, см. стр. 314.

Испытание чистоты

О чистоте газа судят по идентичности результатов двух серий измерений давления насыщенного пара первой и последней фракции, полученных при фракционировании, а также на основании исследований, указанных на стр. 316.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Госоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Госоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
6. J. B. Senderens, Compt. rend., 190, 1167 (1930).
7. P. K. Ssakmin, Ber., 67, 392 (1934).
8. O. Maass, C. H. Wright, J. Am. Chem. Soc., 43, 1098 (1921).
9. K. Stahrfoos, J. chim. phys., 16, 175 (1918).
10. Препаративная органическая химия, перевод с польского под ред. докт. хим. наук Н. С. Вульфсона, Госхимиздат, 1959.
11. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 57, 65 (1935).
12. C. J. Egan, J. D. Kemp, J. Am. Chem. Soc., 59, 1264 (1937).
13. E. R. Gilliland, J. E. Seebold, J. R. Fitzhugh, P. S. Morgan, J. Am. Chem. Soc., 61, 1960 (1939).

ПРОПИЛЕН (ПРОПЕН)

Пропилен¹⁻⁴ $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ — бесцветный горючий газ. Молекулярный вес 42,08. Молярный объем 21,96 л. Темп. кип. —47,75°C; темп. пл. —185,25°C. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,4504. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,8753 г.

Плотность жидкого пропилена в зависимости от температуры:

Температура, °C	—80	—70	—60	—50	—40	—30
Плотность, г/мл	0,649	0,6364	0,6238	0,6114	0,5989*	0,5863*
Температура, °C	—20	—10	0	+10	+20	
Плотность, г/мл	0,5735*	0,5599*	0,5455*	0,5306*	0,5148*	

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого пропилена в зависимости от температуры:

Температура, °C	—180	—170	—160	—150	—140	—130	—120
Давление, мм рт. ст.	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$4,96 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-3}$	0,0572	0,318	1,33	4,43
Температура, °C	—110	—100	—90	—80	—70	—60	—50
Давление, мм рт. ст.	12,44	30,4	66,3	131,9	242,9	419,3	685,1

Растворимость пропилена в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	5	10	15	20
Растворимость*	0,4465	0,3493	0,2796	0,2366	0,2205

* Объем пропилена при 0°C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

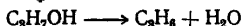
Смеси пропилена с воздухом взрывоопасны при содержании пропилена от 2,0 до 11,1 объемн. %. Температура воспламенения пропилена с воздухом при атмосферном давлении 618°C.

Пропилен, как и другие непредельные углеводороды, реакционноспособен. Для него характерны реакции присоединения, реакции изомеризации и полимеризации.

Пропилен токсичен. При концентрации 15% вызывает потерю сознания*.

Метод дегидратации пропилового или изопропилового спирта в присутствии активной окиси алюминия⁵⁻⁷

В присутствии активной окиси алюминия при 375—400°C происходит дегидратация пропилового (или изопропилового) спирта с образованием пропилена:



* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 45.

Катализаторы, упомянутые на стр. 331, могут быть также применены при дегидратации пропилового спирта при соответствующих температурах (табл. 8).

Таблица 8

Оптимальные температуры (в °C) реакции дегидратации пропилового и изопропилового спирта в присутствии различных катализаторов

Спирт	Бисульфат натрия плав- леный	Гидроокись алюминия осажденная	Сульфат алю- миния безвод- ный	Силикат алюминия х. ч.	Фосфат алюминия прокален- ный х. ч.
Пропиловый . . .	125—140	238	250—260	250—260	—
Изопропиловый .	105—110	250—300	250—300	250—300	250—260

Реактивы

Изопропиловый спирт, очищенный фракционированной ректификацией. Используют фракцию, кипящую в пределах 80,5—82,5 °C.

Активная окись алюминия, продажная.

Едкое кали, 30%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Азот, жидкий.

Ацетон.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Получение. Применяемая аппаратура и методика получения и очистки аналогичны описанным на стр. 332 для этилена.

При дегидратации пропилена в реакционной трубке (см. рис. 108, стр. 333) поддерживают температуру 375—400 °C и 350 °C — при применении реакционной трубки, показанной на рис. 109 (см. стр. 334).

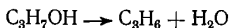
Для охлаждения конденсаторов применяют смесь сухого льда с ацетоном. Фракционированную ректификацию пропилена можно проводить при атмосферном давлении на колонке типа Подбильняка, описанной на стр. 337. Головку колонки охлаждают циркулирующим спиртом, охлаждаемым в свою очередь сухим льдом. Общие приемы при разгонке пропилена в основном те же, что и при разгонке этилена.

После фракционирования полученную среднюю фракцию пропилена подвергают повторной дистилляции под вакуумом (см. стр. 313). Затем переводят жидкий пропилен в стальные баллоны емкостью 0,5—1 л, как описано на стр. 308.

Примечание. Практикуется также способ, при котором сырой пропилен, выходящий из реакционной трубки, после охлаждения и отделения влаги сразу конденсируют и переводят в баллоны. Затем после накопления достаточного количества пропилена подвергают его очистке.

Метод дегидратации пропилового спирта в присутствии водоотнимающих средств

При нагревании пропилового спирта с концентрированной серной кислотой в присутствии обезвоженного сульфата алюминия протекает реакция дегидратации пропилового спирта с выделением пропилена:



Реактивы

n-Пропиловый спирт, очищенный фракционированной ректификацией на эффективной колонке (30—35 теоретических тарелок). Используют фракцию, кипящую в пределах 97,5—97,6 °С при 762 мм рт. ст.

Серная кислота, концентрированная.

Сульфат алюминия.

Едкое кали, 30%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Азот, жидкий.

Ацетон.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Аппаратура

Для дегидратации пропилового спирта применяют трехгорлую колбу емкостью 2—3 л, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Капельная воронка соединена при помощи тройника с трубкой, по которой отводится газ из верхней части обратного холодильника (для выравнивания давления в установке и в пространстве над жидкостью в капельной воронке).

Выделяющийся газ поступает в систему очистки, состоящую из водяного холодильника с ловушкой в нижней части для сбора и отвода конденсирующихся паров спирта и влаги (см. рис. 108, стр. 333), двух промывных склянок с 30%-ным раствором КОН, охлажденным до 0 °С, и двух осушительных колонок с безводным хлоридом кальция. Затем очищенный и высушенный газ поступает на конденсацию (при температуре —80 °С).

Получение. Предварительно из реакционной колбы и из системы для очистки полностью удаляют воздух, продувая их азотом. Затем вводят в колбу 250 г очищенного *n*-пропилового спирта, 60 мл концентрированной серной кислоты и 150 г обезвоженного сульфата алюминия и постепенно нагревают до кипения. Когда выделение пропилена ослабевает, добавляют понемногу через капельную воронку еще 150 мл концентрированной серной кислоты и нагревают смесь до тех пор, пока практически не прекратится выделение газа.

Из газа удаляют пары непрореагировавшего спирта, влагу, двуокись углерода, двуокись серы, пропуская его через водяной холодильник и охлажденный до 0 °С 30%-ный раствор КОН.

Затем газ тщательно сушат безводным хлоридом кальция и окончательно перхлоратом магния и конденсируют при -80°C (смесь сухого льда с ацетоном). Сконденсированный пропилен подвергают фракционированию и дистилляции в вакууме (см. стр. 313, 340) и для хранения переводят в стальные баллоны (см. стр. 308).

Очистку пропилена можно проводить хроматографическим методом (см. стр. 314, 322).

Испытание чистоты

Используют методы испытания чистоты, указанные на стр. 307, 316 и 323.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичинадзе, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. J. B. Senderens, Compt. rend., 190 1167 (1930).
6. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 57, 876 (1935).
7. С. Ф. Герф, Г. И. Галков, ЖТФ, 10, 725 (1940).

ПРОПАДИЕН (АЛЛЕН)

Пропадиен^{1,2} $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ — газ, горящий коптящим пламенем. Молекулярный вес 40,07. Темп. кип. $-34,32^{\circ}\text{C}$; темп. пл. $-135,25^{\circ}\text{C}$.

Плотность жидкого пропадиена в зависимости от температуры:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	—70	—60	—50	—40	—30
Плотность, г/мл	0,7064	0,6944	0,6822	0,6699	0,6575*

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров твердого и жидкого пропадиена в зависимости от температуры:

Температура, °C	—150	—140	—130	—120	—110	—100
Давление, мм рт. ст.	0,0099*	0,072*	0,359	1,314	4,04	10,76
Температура, °C	—90	—80	—70	—60	—50	—40
Давление, мм рт. ст.	25,5	54,9	108,9	201,5	351,4	582,5

* Кристаллическое состояние

В отличие от изомерного метилацетилен пропадиен не дает осадков с аммиачным раствором хлорида меди (I) или окиси серебра. Пропадиен склонен к реакциям присоединения и полимеризации.

С кислородом и воздухом образует взрывоопасные смеси.

Действие цинка на 2,3-дибромпропилен в спиртовом растворе³⁻⁶

При действии цинковой пыли на 2,3-дибромпропилен в горячем спиртовом растворе происходит дегалогидирование дибромпропилена с образованием пропадиена:



Реактивы

2,3-Дибромпропилен. Получают нагреванием 1,2,3-трибромпропана с твердым едким кали.

Цинковая пыль.

Этиловый спирт, перегнанный.

Едкое кали, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Диоксид углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Азот, жидкий.

Аппаратура

Реакцию дегалогидирования проводят в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. Для очистки, высушивания и фракционирования применяют аппаратуру, описанную на стр. 340.

Получение. К энергично перемешиваемой суспензии 900 г цинковой пыли в 2500 мл кипящего этилового спирта прибавляют 1250 г дибромпропилена с такой скоростью, чтобы теплоты реакции было достаточно для поддержания интенсивного стекания спирта в обратном холодильнике. Раствор продолжают перемешивать до тех пор, пока не прекратится выделение газа.

Образующийся пропADIен собирают в ловушку, охлаждаемую сухим льдом.

Затем пропADIен очищают, пропуская его последовательно через три склянки с охлажденным до 0°C 10%-ным раствором KOH и три склянки с охлажденной до 0°C водой. Для высушивания газ пропускают через колонки с безводным хлоридом кальция и конденсируют при температуре твердой углекислоты.

Для окончательной очистки полученный жидкий пропADIен фильтруют через тампон стеклянной ваты при -80°C и повторно фракционируют на колонке, аналогичной применяемой для очистки пропилена (см. стр. 340), с той разницей, что вместо колонки длиной 1 м берут колонку длиной 1,7 м. Собирают среднюю фракцию, кипящую при $-34,3^{\circ}\text{C}$ при давлении 761,7 мм рт. ст. (0°C).

Для тонкой очистки применяют также повторную конденсацию при температуре жидкого азота с откачиванием при давлении 10^{-5} мм рт. ст. Более высококипящие вещества отбрасывают при каждой дистилляции и используют среднюю фракцию (см. стр. 313).

Действие цинка на 2,3-дихлорпропилен в метилцеллосольве⁷

ПропADIен получают по реакции между цинком и 2,3-дихлорпропиленом в растворителе метилцеллосольве:



При проведении этой реакции в этиловом спирте не было получено положительных результатов.

Реактивы

2,3-Дихлорпропилен.

Цинковая пыль.

Метилцеллосольв.

n-Пентан.

Аппаратура

Реакцию проводят в круглодонной колбе с мешалкой, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой. Для фракционированной ректификации применяют колонку типа Подбильяка (длина 250 см, диаметр 2,5 см) со спиральной насадкой, изготовленной из медной сетки.

Получение. В круглодонную колбу емкостью 3 л вводят 300 г цинковой пыли и 1 л метилцеллосольва. Смесь энергично перемешивают, нагревают до кипения (135°C) и добавляют по каплям 325 г 2,3-дихлорпропилена.

Реакция протекает энергично, и выделяющегося тепла достаточно, чтобы поддерживать кипение без нагрева. Выделяющийся газ конденсируют при температуре -78°C .

Конденсат растворяют в 500 мл *n*-пентана и фракционируют. Собирают фракцию с температурой кипения $-34,5^{\circ}\text{C}$.

Испытание чистоты

Степень чистоты пропадиена проверяют так же, как указано на стр. 85, 307, 366.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. R. N. Meinert, C. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 52, 4540 (1930).
4. C. D. Hurd, R. N. Meinert, J. Am. Chem. Soc., 52, 1143 (1930).
5. R. Livingston, G. B. Heisig, J. Am. Chem. Soc., 52, 2409 (1930).
6. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 58, 146 (1936).
7. P. Pomerantz, A. Fookson, W. Mears, S. Rothberg, F. Howard, J. Res. Nat. Bur. Stand., 52, 59 (1954).

α -БУТИЛЕН (БУТЕН-1)

α -Бутилен¹⁻⁴ $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ — горючий бесцветный газ. Молекулярный вес 56,11. Темп. кип. $-6,25^{\circ}\text{C}$, темп. пл. $-185,34^{\circ}\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,9336. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,5001 г.

Плотность жидкого α -бутилена в зависимости от температуры:

Температура, $^{\circ}\text{C}$. . .	-80	-70	-60	-50	-40	-30
Плотность, г/мл . . .	0,703	0,694	0,6835	0,6732	0,6627	0,6519
Температура, $^{\circ}\text{C}$	-20	-10	0	+10	+20	
Плотность, г/мл	0,6409	0,6297	0,6182*	0,6065*	0,5945*	

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого α -бутилена в зависимости от температуры:

Температура, °C	—130	—120	—110	—100	—90	—80	—70
Давление, мм рт. ст.	0,0309	0,148	0,561	1,77	4,80	11,53	25,05
Температура, °C	—60	—50	—40	—30	—20	—10	
Давление, мм рт. ст.	50,05	93,04	162,80	270,35	429,07	654,6	

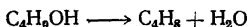
α -Бутилен растворим в воде. В 1 объеме воды растворяется при 0°C и парциальном давлении газа 760 мм рт. ст. 0,26 и при 20°C — 0,17 объемов α -бутилена.

Смеси α -бутилена с воздухом взрывоопасны в пределах концентраций от 1,7 до 9,0 объемн. %. Подобно другим непредельным углеводородам α -бутилен по своим химическим свойствам очень активен и легко вступает в реакции присоединения, изомеризации и полимеризации.

α -Бутилен действует раздражающе на дыхательные пути. Его предельно допустимая концентрация* составляет 0,1 мг/л. Смесь с кислородом (1:1 по объему) действует наркотически.

Метод дегидратации *n*-бутилового спирта в присутствии активной окиси алюминия⁵⁻⁷

Реакция дегидратации *n*-бутилового спирта с образованием α -бутилена (бутена-1) протекает в присутствии катализатора — активной окиси алюминия при 375—400°C:



Реактивы

n-Бутиловый спирт, очищенный фракционированной дистилляцией на эффективной колонке (30—35 теоретических тарелок). Собирают фракцию, кипящую в пределах 117,5—117,6°C.

Активная окись алюминия, продажная.

Едкое кали, 10 и 30%-ные растворы.

Хлорид кальция, безводный.

Четыреххлористый углерод.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Аппаратура

Для получения α -бутилена каталитической дегидратацией *n*-бутилового спирта и для его очистки применяют такую же аппаратуру, как и при получении этилена (см. стр. 332).

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 46.

Получение. Методика проведения дегидратации *n*-бутилового спирта также аналогична описанной на стр. 332. Дегидратацию проводят при 400 °С.

После удаления из *α*-бутилена непрореагировавших паров спирта и реакционной влаги (в холодильнике) для окончательной очистки его применяют охлажденные до 0 °С 10 и 30%-ные растворы КОН и для высушивания — безводный хлорид кальция. Газ конденсируют при —78 °С.

После конденсации продукт повторно фракционируют при флегмовом числе 35:1 (при флегмовом числе 15:1 не было получено удовлетворительных результатов) на эффективной стеклянной колонке диаметром 1,8 см и длиной 5 м, наполненной стеклянными спиралями размерами не меньше чем $\frac{3}{4}$ витка и не больше 1,5 витка. Колонка помещена в стеклянный кожух с двойными стенками, между которыми циркулирует холодный спирт. Температура кожуха в верхней части колонки не должна отличаться от температуры дистиллируемой жидкости больше чем на несколько десятых градуса, а в нижней части колонки — больше чем на 2 °С.

Дефлегматор с частичной конденсацией охлаждают потоком спирта, который в свою очередь охлаждают сухим льдом. Температуру измеряют четырехспайной медно-константановой термомпарой.

Перегонный куб колонки помещают в дьюаровский сосуд и нагревают парами четыреххлористого углерода, который доводят до кипения электронагревателем (открытой нихромовой спиралью), погружаемым в жидкость. При этом приток тепла очень постоянен и не зависит от комнатной температуры. Собирают основную среднюю фракцию (тем. кип. —6,7 °С) и при необходимости подвергают ее повторному фракционированию. Для фракционированной ректификации применяют также эффективные колонки, описанные на стр. 52—58.

Второй способ очистки *α*-бутилена заключается в переводе его в бутилендибромид; для этого газ растворяют в 100 мл хлороформа, охлаждают до —50 °С и добавляют постепенно бром. Полученный бутилендибромид дважды промывают концентрированной серной кислотой и встряхивают его с водой, затем с разбавленным раствором карбоната натрия и под конец с разбавленным этиловым спиртом. Затем его сушат хлоридом кальция, фильтруют и дистиллируют на эффективной колонке (30—35 теоретических тарелок) при давлении 50 мм рт. ст., собирая фракцию, кипящую при 80,8—81,0 °С.

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой, помещают 500 г цинка (диаметр зерен около 0,5 мм) и вводят 2 л 96%-ного этилового

спирта, нагревают до кипения и добавляют через капельную воронку 1396 г очищенного бутилендибромиды с такой скоростью, чтобы спирт поддерживался кипящим за счет теплоты реакции.

Выделяющийся α -бутилен конденсируют в ловушке, охлаждаемой сухим льдом, и затем фракционируют на колонке.

Очистку α -бутилена проводят также хроматографическими методами (см. стр. 59—76 и 322).

Испытание чистоты

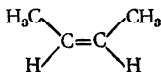
Степень чистоты полученного α -бутилена проверяют одним из методов, указанных на стр. 307 и 323.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьев, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 57, 876 (1935).
6. J. B. Senderens, Compt. rend., 190, 1167 (1930).
7. P. K. Sakmin, Ber., 67, 392 (1934).

β -БУТИЛЕН (БУТЕН-2), ЦИС- И ТРАНС-ФОРМЫ

β -Бутилен¹⁻⁴, цис-форма



Бесцветный горючий газ. Молекулярный вес 56,11. Темп. кип. +3,72°C; темп. пл. —138,910°C.

Плотность жидкого β -бутилена (цис-форма) в зависимости от температуры:

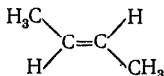
Температура, °C	—50	—40	—30	—20	—10	0	+10
Плотность, г/мл	0,6994	0,6885	0,6776	0,6667	0,6558	0,6449	0,6340*

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого β-бутилена (цис-форма) в зависимости от температуры:

Температура, °С . . .	—130	—120	—110	—100	—90	—80	—70
Давление, мм рт. ст.	0,0078	0,0457	0,203	0,724	2,17	5,67	13,18
Температура, °С . . .	—60	—50	—40	—30	—20	—10	0
Давление, мм рт. ст.	27,86	54,35	98,05	170,3	278,6	436,4	658,0

β-Бутилен, транс-форма



Бесцветный горючий газ. Молекулярный вес 56,11. Темп. кип. +0,88°C; темп. пл. —105,550°C.

Плотность жидкого β-бутилена (транс-форма) в зависимости от температуры:

Температура, °С .	—50	—40	—30	—20	—10	0	+10
Плотность, г/мл .	0,6814	0,6705	0,6596	0,6487	0,6378	0,6269	0,6160*

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого β-бутилена (транс-форма) в зависимости от температуры:

Температура, °С	—100	—90	—80	—70	—60	—50
Давление, мм рт. ст.	1,05	2,98	7,44	16,68	34,24	65,2
Температура, °С	—40	—30	—20	—10	0	
Давление, мм рт. ст.	116,5	197,0	317,9	492,1	734,8	

β-Бутилен нерастворим в воде, хорошо растворяется в этиловом спирте и эфире. Для β-бутилена, как и для других непредельных углеводородов, характерна большая способность к реакциям присоединения, изомеризации и полимеризации.

Смеси β-бутилена с воздухом взрывоопасны примерно в тех же пределах, как и для α-бутилена, т. е. от 1,7 (нижний предел) и до 9,0 объемн. % (верхний предел).

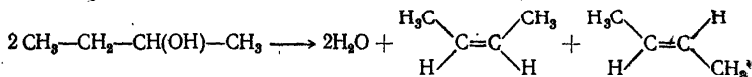
β-Бутилен производит раздражающее действие на дыхательные пути; в смеси с кислородом при концентрации 50% действует как наркотик. Предельно допустимая концентрация* его 0,1 мг/л.

Метод дегидратации втор-бутилового спирта в присутствии серной кислоты⁵

При нагревании втор-бутилового спирта с концентрированной серной кислотой происходит отщепление воды от спирта и

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 46.

образуются цис- и транс-формы β -бутилена:



Реактивы

втор-Бутиловый спирт, очищенный фракционной ректификацией на эффективной колонке (30—35 теоретических тарелок). Собирают фракцию, кипящую в пределах 98,5—98,6 °С.

Серная кислота, концентрированная.

Едкое кали, 10%-ный раствор.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Аппаратура

Дегидратацию проводят в круглодонной колбе (см. стр. 341). Для предварительной очистки β -бутилена применяют стеклянную аппаратуру, такую же, как для очистки пропилена (см. стр. 341). Для окончательной очистки и разделения цис- и транс-изомеров β -бутилена применяют эффективные стеклянные колонки (см. стр. 52—58, 347).

Получение. В колбу, из которой предварительно пропусканием азота удален воздух, вводят 444 г очищенного *втор*-бутилового спирта и 165 г концентрированной серной кислоты; смесь нагревают до кипения и кипятят до тех пор, пока не прекратится выделение газа. Выделяющийся газ пропускают через холодильник с ловушкой для удаления конденсирующихся паров влаги и непрореагировавшего спирта и промывные склянки с 10%-ным раствором КОН, ледяной уксусной кислотой, водой и снова с 10%-ным раствором КОН. Затем газ сушат, пропуская его через колонки с безводным хлоридом кальция, и конденсируют. Сконденсированный продукт подвергают фракционной ректификации (см. стр. 347).

В указанных условиях можно разделить изомеры β -бутилена с темп. кип. +3,72 °С (цис-форма) и +0,88 °С (транс-форма).

Очень четкое разделение двух изомеров β -бутилена можно получить хроматографическим методом на адсорбенте ТЗК (см. стр. 322).

Испытание чистоты

Вследствие того, что колонки, применяемые для разделения цис- и транс-форм β -бутилена, очень эффективны, в чистом продукте могут остаться только те примеси, которые образуют с продуктом или постоянно кипящие смеси или соединения, имеющие очень близкие температуры кипения, например члены различных рядов углеводородов с одинаковым числом атомов углерода.

Для таких примесей не подходят применяемые методы весового определения отношения углерода к водороду.

В этом случае о чистоте продукта можно судить по ходу кривой замерзания, т. е. по ее отклонению от кривой замерзания эталонного образца. Таким способом можно определить степень чистоты от 99,5 до 99,9%. Применимы также методы, указанные ранее (см. стр. 307, 323).

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чнчибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1954.
5. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 57, 879 (1935).

ИЗОБУТИЛЕН (2-МЕТИЛПРОПЕН)

Изобутилен¹⁻⁴ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ — бесцветный горючий газ. Молекулярный вес 56,11. Темп. кип. $-7,01^\circ\text{C}$; темп. пл. $-140,35^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,9336. Вес 1 л при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,5001 г.

Плотность жидкого изобутилена в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	—70	—60	—50	—40	—30
Плотность, г/мл	0,6948	0,6841	0,6733	0,6624	0,6515
Температура, $^\circ\text{C}$	—20	—10	0	+10	
Плотность, г/мл	0,6405	0,6294	0,6180*	0,6065*	

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого изобутилена в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	—140	—130	—120	—110	—100	—90	—80
Давление, мм рт. ст.	0,0062	0,038	0,175	0,646	1,99	5,30	12,5
Температура, $^\circ\text{C}$	—70	—60	—50	—40	—30	—20	—10
Давление, мм рт. ст.	26,9	53,3	98,2	171	282	445	675

Изобутилен растворим в воде. В 1 объеме воды при 0°C и парциальном давлении газа 760 мм рт. ст. растворяется 0,31 и при 25°C — 0,15 объемов изобутилена.

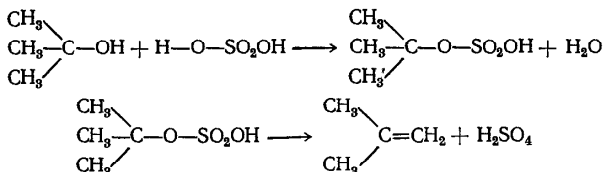
Смеси изобутилена с воздухом взрывоопасны примерно в тех же пределах концентраций, как и для α-бутилена (см. стр. 346). Для изобутилена, как и для других непредельных соединений, характерна большая способность к реакциям присоединения, изомеризации и полимеризации.

Изобутилен обладает токсическими свойствами. Он оказывает раздражающее действие на дыхательные пути. Предельно допустимая концентрация изобутилена* составляет 0,1 мг/л.

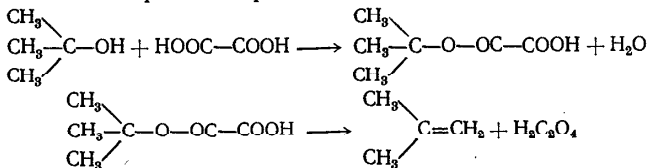
Смесь изобутилена с кислородом, содержащая 50% изобутилена, обладает наркотическим действием.

Метод дегидратации *трет*-бутилового спирта в присутствии щавелевой или серной кислоты^{5, 6}

Изобутилен получают отщеплением воды от *трет*-бутилового спирта при нагревании его с кристаллической щавелевой кислотой или с концентрированной серной кислотой. Реакция протекает в две стадии: первая — отщепление воды и образование сложного эфира соответствующей кислоты и вторая — разложение эфира на непредельный углеводород и кислоту:



Аналогично протекает реакция и со щавелевой кислотой:



Реактивы

трет-Бутиловый спирт. Очищают частичной конденсацией до тех пор, пока его температура плавления не достигнет +21°C. Затем фракционируют спирт на эффективной колонке (30—35 теоретических тарелок) и собирают фракцию, кипящую в пределах 82,7—82,8°C при давлении 760 мм рт. ст.

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 46.

Серная кислота, концентрированная, или *щавелевая кислота*, кристаллическая ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Едкое кали, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Натрий, металлический.

Аппаратура

Для получения изобутилена и его очистки применяют аппаратуру, описанную на стр. 341.

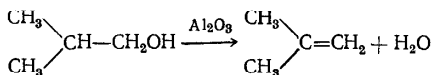
Получение. При проведении дегидратации с серной кислотой в круглодонную колбу, из которой предварительно вытесняют воздух, продувая ее азотом, вводят 222 г очищенного *трет*-бутилового спирта и 15 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают до кипения и кипятят, пока не прекратится выделение газа. Выделяющийся газ, после удаления из него паров непрореагировавшего спирта конденсацией в холодильнике, очищают 10%-ным раствором КОН, водой и снова 10%-ным раствором КОН, высушивают хлоридом кальция и конденсируют; затем газ фракционируют на колонке (см. стр. 347) с флегмовым числом 15:1 и собирают среднюю фракцию (темп. кип. $-6,67^\circ\text{C}$ при давлении 770 мм рт. ст.).

В случае применения щавелевой кислоты нагревают в колбе с обратным холодильником очищенный *трет*-бутиловый спирт с кристаллической щавелевой кислотой, взятой в количестве $\frac{1}{3}$ от веса бутанола или в равном по весу количестве (если спирт прибавлять небольшими порциями, то требуется меньше щавелевой кислоты). Реакция протекает при $87-100^\circ\text{C}$ с почти количественным выходом изобутилена ($\sim 90\%$).

Выделяющийся газ достаточно чист, он содержит лишь следы воздуха и пары непрореагировавшего спирта. После конденсации последних в холодильнике газ промывают водой, сушат хлоридом кальция и фракционируют над натрием. Для удаления следов растворенного воздуха применяют повторную конденсацию газа в вакууме при температуре жидкого азота, сопровождающуюся откачкой следов воздуха (см. стр. 313).

Метод дегидратации изобутилового спирта в присутствии активной окиси алюминия^{7,8}

При пропускании паров изобутилового спирта над активной окисью алюминия при $250-300^\circ\text{C}$ происходит дегидратация спирта с образованием изобутилена:



Реактивы

Изобутиловый спирт, очищенный фракционированием на колонке (30—35 теоретических тарелок), с темп. кип. 108,05—108,15 °С.

Активная окись алюминия.

Едкое кали, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция.

Аппаратура — см. стр. 332.

Получение и предварительная очистка — см. стр. 347. Для окончательной очистки применяют фракционированную ректификацию (см. стр. 299) и повторную конденсацию в вакууме при температуре жидкого азота с откачкой неконденсирующихся примесей и с отбором средней фракции (см. стр. 313).

См. также хроматографические методы очистки — стр. 322.

Испытание чистоты

Используют методы, приведенные на стр. 307. При применении для очистки газа эффективных колонок в продукте могут остаться только те примеси, которые образуют с ним постоянно кипящие смеси и соединения, имеющие очень близкие температуры кипения (изомеры), или члены различных рядов углеводородов с одинаковым числом атомов углерода.

Для таких примесей не подходят применяемые методы весового определения отношения углерода к водороду. В этих случаях определяют, где это возможно, кривые замерзания. Присутствие незначительных количеств примесей дает заметное отклонение кривой. Этим методом может быть определена степень чистоты до 99,5—99,9%.

Как уже указывалось, чувствительным методом для обнаружения примесей является хроматографический. Он дает возможность разделения смесей, содержащих азеотропы, и идентификации последних (в сочетании с другими инструментальными методами)⁹.

Выше описан (см. стр. 323) хроматографический метод, вполне пригодный для определения степени чистоты изобутилена, а также и для оценки окончательной его очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.

4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. H. Davis, J. Am. Chem. Soc., 50, 2769 (1928).
6. C. D. Hurd, L. U. Spence, J. Am. Chem. Soc., 51, 3561 (1929).
7. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. F. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 57, 876 (1935).
8. C. C. Coffin, O. Maass, Trans. Roy. Soc. Canada, 21, Sect. 3, 33 (1927).
9. J. F. Haskin, G. W. Warren, L. J. Priestley, V. A. Varborough, Anal. Chem., 30, 217 (1958).

БУТАДИЕН-1,3 (ДИВИНИЛ)

Бутадиен-1,3 (дивинил) $^{1-3}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — легко конденсирующийся газ. Молекулярный вес 54,09. Молярный объем 21,60 л. Темп. кип. $-4,47^\circ\text{C}$; темп. пл. $-108,915^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,8832. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,4353 г.

Плотность жидкого бутадиена-1,3 в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$. . .	-70	-60	-50	-40	-30	-20
Плотность, г/мл . . .	0,7229	0,7122	0,7014	0,6905	0,6794	0,6683
Температура, $^\circ\text{C}$. . .	-10	0	+10	20	25	40
Плотность, г/мл . . .	0,6568	0,6452*	0,6333*	0,6211*	0,6148*	0,6084*

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого бутадиена-1,3 в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	-100	-90	-80	-70	-60
Давление, мм рт. ст.	1,45	4,04	9,90	21,90	44,3
Температура, $^\circ\text{C}$	-50	-40	-30	-20	-10
Давление, мм рт. ст.	83,5	147,9	248,1	397,4	611

Бутадиен-1,3 растворим в воде. В 1 объеме воды растворяется при 0°C и парциальном давлении газа 760 мм рт. ст. 0,83 и при 20°C — 0,39 объемов бутадиена-1,3.

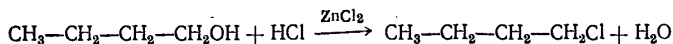
Смеси бутадиена-1,3 с воздухом взрывоопасны при концентрациях бутадиена-1,3 от 2,0 до 11,5 объемн. %.

Одним из наиболее важных свойств бутадиена-1,3 является его сильно выраженная способность к реакциям присоединения и полимеризации.

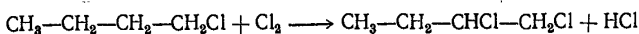
В больших концентрациях дивинил действует как наркотик, в малых — раздражает слизистые оболочки. Предельно допустимая концентрация* его 0,1 мг/л.

Получение из *n*-бутилового спирта^{4, 5}

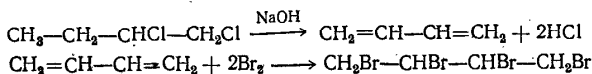
n-Бутиловый спирт превращают в *n*-бутилхлорид нагреванием спирта с концентрированной соляной кислотой в присутствии безводного хлорида цинка:



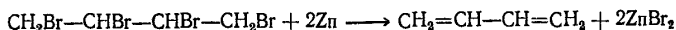
При взаимодействии *n*-бутилхлорида с хлором под воздействием света образуется дихлорбутан (дихлорид):



Пропуская пары дихлорбутана над нагретой до 700—730 °С натронной известью, получают бутадиен-1,3, который бромруют и собирают в виде тетрабромида (1,2,3,4-тетрабромбутана):



Из очищенного тетрабромбутана при действии на него цинковой пылью в спиртовом растворе образуется чистый бутадиен-1,3:



Реактивы

n-Бутиловый спирт, перегнанный.

Соляная кислота, концентрированная.

Хлорид цинка, безводный.

Хлор, чистый (см. стр. 125).

Натронная известь.

Бром.

Хлороформ.

Цинковая пыль.

Этиловый спирт, перегнанный.

Едкое кали, твердое.

Хлорид кальция, плавленный.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Азот, жидкий.

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. 1, Госхимиздат, 1954, стр. 46.

Аппаратура

Реакции конверсии *n*-бутилового спирта в *n*-бутилхлорид и отщепления брома от тетрабромидов для получения бутадиена-1,3 проводят в обычных круглодонных колбах, снабженных капельной воронкой, мешалкой и обратным холодильником.

На рис. 111 изображен прибор, применяемый для хлорирования *n*-бутилхлорида в дихлорбутан. В круглодонную колбу 7 емкостью 3 л вставлены на шлифах термометр 6 и колонка 5 (длиной около 40 см), на которую нанесены нагревательная спираль и изоляция. В верхней части колонки соединяется с реакционной трубкой 4, в которой пары *n*-бутилхлорида, поступающие из колбы 7, смешиваются с хлором, подаваемым по трубке 3, смесь паров с хлором поднимается по реакционной трубке и подвергается воздействию света от лампы 2 мощностью 1000 в. Реакционная трубка снабжена обратным шариковым холодильником 1, сконструированным таким образом, что трубки, соединяющие шарики, внизу имеют больший диаметр, чем вверху. Холодильник такого типа весьма эффективен. Через этот холодильник выделяются пары хлористого водорода и абсорбируются водой.

Для фракционированной перегонки хлорированной смеси используют колонку длиной 1 м, наполненную стеклянными бусинками или любой подобной насадкой.

Схема установки для получения бутадиена-1,3 и бромирования его в тетрабромид показана на рис. 112. Круглодонная колба 1 емкостью 500 мл снабжена капельной воронкой 2 и отводной трубкой. Верхняя часть капельной воронки соединена с отводной трубкой колбы (для выравнивания давления). Колбу нагревают на электроплитке. Дихлорбутан поступает в стальную трубку 4, наполненную крупными кусками натронной извести (около 450 г). Трубка помещена в печь 5 и нагревается до 700—730 °С. Концы трубки охлаждают холодной водой в приспособлениях 3.

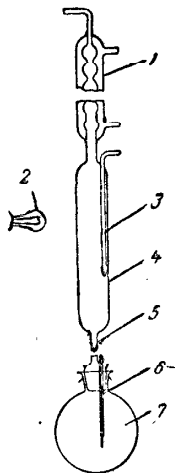


Рис. 111. Схема прибора для хлорирования *n*-бутилхлорида в дихлорбутан:

- 1—обратный холодильник;
- 2—электролампа мощностью 1000 в; 3—трубка для подачи хлора; 4—реакционная трубка;
- 5—колонка; 6—термометр;
- 7—круглодонная колба.

Получение. Как указывалось выше, первой стадией является получение *n*-бутилхлорида из *n*-бутилового спирта нагреванием его с концентрированной соляной кислотой в присутствии безводного хлорида цинка.

Вторую стадию — хлорирование *n*-бутилхлорида в дихлорбутан — проводят в приборе, представленном на рис. 111. В колбу 7 наливают 2 л *n*-бутилхлорида и нагревают его до кипения. Когда пары его наполняют трубку 4, пропускают через нее очищенный хлор (см. стр. 125) и включают лампу 2. Скорость пропускания хлора составляет 1120 см³/мин (контролируют по реометру). Вначале устанавливается температура 77 °С, равная температуре кипения чистого *n*-бутилхлорида. Затем темпера-

тура в колбе постепенно повышается. Хлорирование проводят до тех пор, пока температура не достигнет 115°C (в течение примерно 6 ч). При температуре выше 115°C образуются высшие продукты хлорирования. Для уменьшения времени хлорирования нужно увеличить размеры обратного холодильника 1. По окончании хлорирования реакционную смесь фракционируют и собирают основную фракцию, кипящую в пределах $120-140^{\circ}\text{C}$.

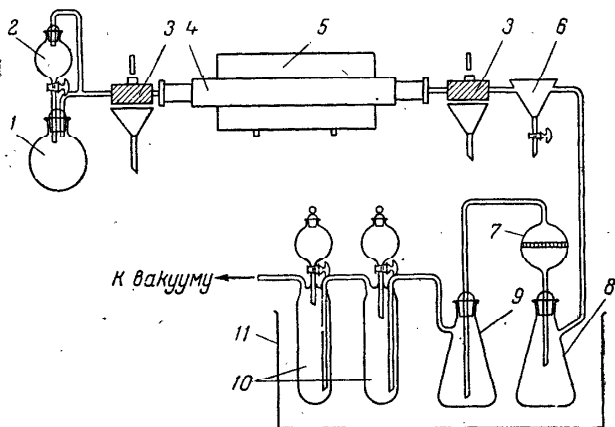


Рис. 112. Схема установки для получения бутадиена-1,3 и его бромирования:

1—круглодонная колба; 2—капельная воронка; 3—приспособления для охлаждения концов стальной трубки; 4—стальная трубка; 5—электропечь; 6—ловушка; 7—шариковый конденсатор; 8, 9—склянки для удаления примесей; 10—склянки для бромирования; 11—баня со смесью льда с солью.

Третью стадию — получение бутадиена из дихлорбутана и бромирование его в тетрабромбутан — осуществляют на установке, схема которой дана на рис. 112. В капельную воронку 2 наливают дихлорбутан. Включают печь 5 и устанавливают в реакционной трубке 4 температуру $700-730^{\circ}\text{C}$. Дихлорбутан подают в колбу 1, при этом скорость подачи жидкости и температуру в колбе регулируют таким образом, чтобы происходило в основном испарение. Пары дихлорбутана поступают в реакционную трубку 4 с натронной известью, где происходит образование бутадиена. Для удаления воды, паров соляной кислоты, непрореагировавшего дихлорбутана и смолистых продуктов разложения бутадиен, выходящий из трубки 4, пропускают через ловушку 6 и охлаждаемые смесью льда с солью склянку 8

с шариковым конденсатором 7 и склянку 9. Затем выходящий из склянки 9 бутадиен пропускают через склянки для бромирования 10, помещенные в ту же охлаждающую баню. Склянки 10 наполняют наполовину хлороформом и из воронок добавляют бром так, чтобы в склянках всегда был его избыток. Обычно в первой склянке происходит полное бромирование бутадиена, вторую склянку применяют для предупреждения возможных потерь его.

По окончании бромирования смесь переливают из склянок 10 в колбу прибора для перегонки под вакуумом и нагревают вначале под уменьшенным давлением для удаления избытка брома и хлороформа. Если при этом выкристаллизовывается из раствора некоторое количество тетрабромбутана, то его отфильтровывают и сохраняют. Фильтрат подвергают фракционированной дистилляции при давлении 50 мм рт. ст. и отбирают фракцию, отгоняющуюся при 175°C. При этой температуре отгоняется чистый тетрабромбутан (с темп. пл. 116,5—117°C). Полученный продукт соединяют с отфильтрованным осадком тетрабромбутана.

Последняя стадия получения бутадиена заключается в отщеплении брома от полученного тетрабромбутана и выделении чистого бутадиена. Для этого тетрабромбутан переводят, растворяя его в горячем спирте, в круглодонную колбу, в которой находится суспензия цинковой пыли в спирте (300 мл спирта и 200 г цинковой пыли), быстро перемешиваемая мешалкой. Горячий спиртовой раствор тетрабромбутана вводят с такой скоростью, чтобы смесь в колбе поддерживалась горячей за счет теплоты реакции и в обратном холодильнике наблюдалось интенсивное стекание флегмы. Образующийся бутадиен поступает через спиральный конденсатор, охлаждаемый водой, и ловушку, погруженную в лед, в два соединенных последовательно конденсатора, которые охлаждаются смесью сухого льда с ацетоном. В них происходит практически полная конденсация бутадиена.

Для окончательной очистки бутадиен переводят в эвакуированный сборник медленной дистилляцией через трубки с плавленным хлоридом кальция, отбрасывая первую и последнюю фракции. Собранный газ освобождают от растворенного воздуха и других трудно конденсирующихся газообразных примесей повторным замораживанием жидким азотом и полной откачкой при давлении меньше чем 10^{-4} мм рт. ст. (см. стр. 313).

Очистка технического бутадиена⁶

Технический бутадиен бромруют в тетрабромбутан, пропуская его через жидкий бром. Полученный твердый тетрабром-

бутан очищают перекристаллизацией из спирта и подвергают действию цинковой пыли в горячем спиртовом растворе. Бутадиен, образующийся в результате реакции отщепления брома, окончательно очищают фракционированной ректификацией.

Реактивы

Бром, жидкий.

Этиловый спирт.

Петролейный эфир.

Цинковая пыль.

Хлорид кальция, безводный.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Азот, жидкий.

Аппаратура

Для бромирования технического бутадиена применяют обычные поглотительные склянки: барботажные, спиральные и др.

Реакцию отщепления брома от тетрабромбутана, сопровождающуюся образованием бутадиена, проводят в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. Полученный бутадиен очищают, сушат и конденсируют, используя обычную аппаратуру. Для фракционированной ректификации применяют колонку, описанную на стр. 299, или другой конструкции.

Очистка. Технический бутадиен пропускают через охлаждаемые холодной водой поглотительные склянки, содержащие бром. Когда почти весь бром прореагирует, смесь бромидов охлаждают до 0°C , при этом выделяется осадок 1,2,3,4-тетрабромбутана. Его промывают петролейным эфиром и затем повторно перекристаллизовывают из этилового спирта (темп. пл. чистого продукта $116,5\text{—}117^{\circ}\text{C}$).

Бутадиен получают из тетрабромбутана действием суспензии цинковой пыли в спирте (см. стр. 359). Образующийся в результате реакции между тетрабромбутаном и цинком бутадиен пропускают через три промывные склянки с водой, затем через колонки с хлоридом кальция и конденсируют в конденсаторе, охлаждаемом смесью сухого льда с ацетоном. Затем полученный бутадиен повторно фракционируют, собирая среднюю фракцию (см. стр. 299). Для окончательной очистки бутадиена применяют метод повторной конденсации в вакууме (см. стр. 313).

Получение из циклогексена⁷

При пропускании паров циклогексена над накаливаемой до красного каления платиновой спиралью образуется бутадиен-1,3.

Реактивы

Циклогексано́л.

Серная кислота, концентрированная.

Диокси́д углеро́да, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Азот, жидкий.

Бром.

Четыреххлористый углерод.

Цинковая пыль.

Этиловый спирт.

Аппаратура

Для получения циклогексена дегидратацией циклогексанола применяют аппаратуру, описанную на стр. 341. Очистку исходного циклогексанола и полученного циклогексена проводят фракционированной ректификацией на эффективных колонках.

Бутадиен получают нагреванием циклогексена в круглодонной колбе с обратным холодильником, в котором расположена платиновая спираль, сделанная из 1 м платиновой проволоки. Для очистки бутадиен переводят в тетрабромбутан, который перекристаллизовывают из спирта, и регенерируют из тетрабромбутана действием цинковой пыли в спиртовом растворе. Все эти операции проводят в аппаратуре, описанной на стр. 359. Там же указана и аппаратура, применяемая для окончательной очистки бутадиена фракционированной ректификацией и повторной конденсацией в вакууме.

Получение. Циклогексен получают из имеющегося в продаже циклогексанола, предварительно очищенного дистилляцией на эффективной колонке (30—35 теоретических тарелок). Собирают фракцию, кипящую при 160,40—160,55°C при давлении 765 мм рт. ст.

Смешивают 800 г полученной фракции с 24 мл концентрированной серной кислоты и кипятят в колбе для дегидратации, пока не прекратится выделение циклогексена. Температуру воды в обратном холодильнике поддерживают равной 75°C. Выделяющийся циклогексен промывают водой и разбавленным раствором щелочи, затем высушивают над карбонатом калия и фракционируют на эффективных колонках, собирая основную фракцию, кипящую при 83,6°C при давлении 767 мм рт. ст.

Полученный циклогексен нагревают в колбе с обратным холодильником, пары проходят над нагретой до красного каления платиновой спиралью, образующийся при этом бутадиен с парами непрореагировавшего циклогексена поступает через ловушку со льдом в конденсатор, охлаждаемый сухим льдом, где происходит полная их конденсация. В дальнейшем циклогексен отделяют и снова используют.

Бутадиен дистиллируют дважды в вакууме, фракционируют на эффективной колонке и собирают фракцию, кипящую при

температуре от $-4,5$ до $-4,6^{\circ}\text{C}$. Для окончательной очистки переводят его в тетрабромбутан, пропуская через раствор брома в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Полученный тетрабромбутан дважды перекристаллизовывают из спирта (температура замерзания $115-117^{\circ}\text{C}$) и регенерируют из него бутadiен действием цинковой пыли в горячем спиртовом растворе (см. стр. 359). Окончательная очистка бутadiена описана выше.

Испытание чистоты

Для проверки чистоты полученного бутadiена-1,3 применяют методы, указанные на стр. 307, 366.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичабаби, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. I. E. Muskat, H. E. Northrup, J. Am. Chem. Soc., 52, 4043 (1930).
5. W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 54, 3865 (1932).
6. G. B. Heisig, J. Am. Chem. Soc., 55, 2304 (1933).
7. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 58, 137 (1936).

АЦЕТИЛЕН (ЭТИН)

Ацетилен¹⁻⁶ $\text{CH}\equiv\text{CH}$ — бесцветный горючий газ. Чистый ацетилен почти не имеет запаха. Неочищенный ацетилен обладает резким неприятным запахом, обусловленным содержащимися в нем примесями, главным образом фосфористым и мышьяковистым водородом. *Примеси эти очень ядовиты!*

Молекулярный вес 26,04. Молярный объем 22,22 л. Темп. возгонки $-83,6^{\circ}\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 0,9107. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,1774 г. Плотность ацетилена в сжиженном состоянии при -83°C по отношению к плотности воды при 4°C (d_4^{83}) составляет 0,6208.

Давление паров твердого ацетилена в зависимости от температуры:

Температура, °C	—180	—170	—160	—150	—140
Давление, мм рт. ст.	0,00034	0,0058	0,059	0,41	2,08
Температура, °C	—130	—120	—110	—100	—90
Давление, мм рт. ст.	8,4	28,1	80,8	205	459

Растворимость ацетилена в воде в зависимости от температуры:

Температура, °C	0	2	4	6	10	12	14
Растворимость*	1,73	1,63	1,53	1,45	1,31	1,24	1,18
Температура, °C	16	18	20	22	24	26	
Растворимость*	1,13	1,08	1,03	0,99	0,95	0,91	

* Объем ацетилена при 0°C и 760 мм рт. ст., растворенный в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст.

Ацетилен является эндотермическим соединением, поэтому он разлагается с большим выделением тепла, сопровождающимся при определенных условиях (под действием взрыва детонаторов) взрывом. При повышенном давлении, а также в твердом и жидком состоянии ацетилен еще более взрывоопасен.

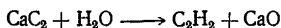
Пределы взрываемости ацетилена в смеси с воздухом — от 2,5 до 80 объемн. %.

Температура воспламенения ацетилена в воздухе 335°C; горит ярким коптящим пламенем. Ацетилен очень склонен к реакциям присоединения. Характерным его свойством является способность замещать атомы водорода на металлы. Особенно легко реагирует ацетилен с солями серебра, меди и ртути с образованием чрезвычайно взрывчатых соединений.

Ацетилен обладает наркотическим действием! Токсическая концентрация ацетилена 10% — дает ощущение легкого отравления. Предельно допустимая концентрация* ацетилена 0,5 мг/л.

Разложение технического карбида кальция водой⁷⁻¹⁰

Ацетилен получают разложением карбида кальция водой:



Образующийся ацетилен содержит различные примеси, в том числе фосфористый и мышьяковистый водород. Вначале его тщательно очищают химическими методами и окончательно фракционированной возгонкой в высоком вакууме.

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. 1, Госхимиздат, 1954, стр. 56.

Реактивы

Карбид кальция.

Хромовый ангидрид, 10%-ный раствор в разбавленной серной кислоте (1:1).

Хлорид ртути, раствор в соляной кислоте.

Нитрат меди, раствор в азотной кислоте.

Едкое кали, плавленое и 30%-ный раствор.

Воздух, жидкий.

Активированный уголь.

Аппаратура

Схема установки для получения и очистки ацетилена показана на рис. 113. Разложение карбида кальция проводят в круглодонной колбе 2, снабженной каплевой воронкой 1 и отводной трубкой. Для выравнивания давления в установке каплевая воронка соединена с отводной трубкой колбы. Для очистки выделяющегося ацетилена применяют эффективные промывные спиральные склянки 3—7 или склянки другой конструкции. Высушивание газа проводят в двух последовательно соединенных колонках 8 и 9. Затем газ поступает на конденсацию и окончательную очистку фракционированной возгонкой в вакууме (см. стр. 313). Применяется стеклянная аппаратура на спаях, хорошо высушенная в вакууме.

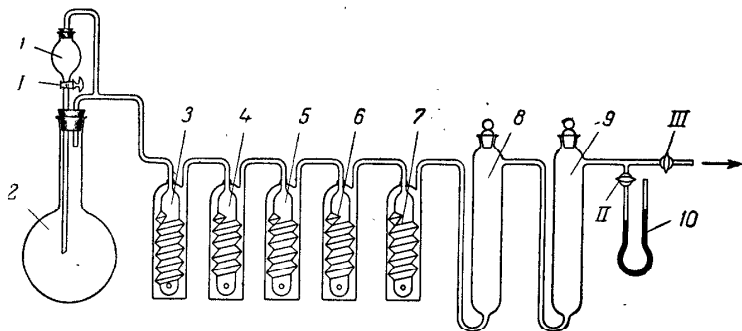


Рис. 113. Схема установки для получения ацетилена:

1—каплевая воронка; 2—реакционная колба; 3, 7—промывные склянки; 8, 9—колонки для высушивания; 10—ртутный манометр; I—III—краны.

Для более равномерного выделения ацетилена и получения более чистого газа применяют прибор (рис. 114), в котором осуществлена подача порошкообразного карбида кальция в воду. При всыпании порошка в воду получаемый ацетилен меньше загрязняется примесями.

Получение. В реакционную колбу 2 (см. рис. 113) помещают около 40 г измельченного карбида кальция и в каплевую воронку 1 наливают воду. В промывные склянки наливают рас-

творы для очистки ацетилена: в склянку 3 — воду, в склянку 4 — раствор хромового ангидрида в серной кислоте, в склянку 5 — раствор хлорида ртути в соляной кислоте, в склянку 6 — раствор нитрата меди в азотной кислоте, в склянку 7 — раствор KOH. Колонки 8 и 9 заполняют плавленным едким кали в виде небольших кусочков или таблеток.

Через капельную воронку 1 приливают по каплям воду, следя по манометру 10, чтобы в установке не создавалось большого давления. Для регулирования давления отводную трубку конденсатора присоединяют к вакуумной линии. Скоростью подачи воды устанавливают требуемую скорость выделения ацетилена таким образом, чтобы в промывных склянках можно было считать пузырьки проходящего газа ($\sim 3\text{--}5 \text{ л/ч}$).

Более равномерный поток ацетилена можно получить, если карбид кальция залить этиловым спиртом и приливать воду по каплям. Увлекаемые с газом пары спирта удаляют промывкой концентрированной серной кислотой. Очищенный газ конденсируют при температуре жидкого воздуха.

В случае применения прибора, представленного на рис. 114, в колбу 5 наливают воду и подают в нее измельченную в порошок смесь карбида кальция и бихромата калия, к которому добавлено немного хлорида железа. Смесь находится в пробирке 3 с узким отверстием 4, которое открывают, поднимая стеклянную палочку 1 с острием на конце, плавно скользящую в резиновой пробке 2. Выделяющийся газ очищают, как указано выше, а затем конденсируют.

Сконденсированный ацетилен подвергают повторной фракционированной возгонке в вакууме (с откачкой газообразных примесей), сохраняя каждый раз средние фракции (см. стр. 313).

Примечание. Промышленный ацетилен получают тем же способом и хранят (во избежание взрывов) в виде раствора в ацетоне в стальных баллонах с твердой пористой массой, адсорбирующей раствор ацетилена; кроме упомянутой выше очистки, такой ацетилен необходимо еще очищать от ацетона.

Для очистки от ацетона газ пропускают через активированный уголь, охлаждаемый до -45°C , и через активную окись алюминия или через ловушку, охлаждаемую до -78°C (сухой лед с ацетоном), где происходит конденсация ацетона.

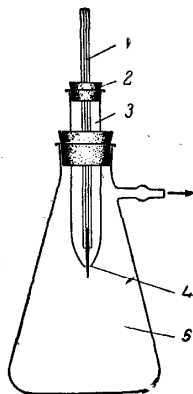


Рис. 114. Схема прибора для получения ацетилена:

- 1—стеклянная палочка;
- 2—резиновая пробка;
- 3—пробирка с карбидом кальция;
- 4—отверстие в пробирке;
- 5—реакционная колба.

Очистка ацетилена хроматографическими методами^{11, 12}

Ацетилен, как и все другие газообразные углеводороды, можно очищать более легкими и быстрыми и гораздо более эффективными хроматографическими методами.

Проведенные исследования¹¹ по определению примесей гомологов ацетилена в ацетилене показали, что ацетиленовые углеводороды — ацетилен, метилацетилен, винилацетилен и ди-ацетилен — хорошо разделяются методом газо-жидкостной хроматографии при применении разделительной жидкости — дибутилфталата, нанесенной на термоизоляционный кирпич (инертный носитель) в количестве 30% по отношению к весу носителя.

При разделении указанных выше ацетиленовых углеводородов и наряду с ними пропандиена и бутандиена-1,3 (дивинила) хорошие результаты получены¹² на новом наполнителе колонок, так называемом ТЗК (трепел Зикеевского карьера) (см. стр. 322). К этому трепелу добавляют вторую разделительную жидкость — диметилформамид в количестве 0,5% от веса наполнителя.

Высокая эффективность разделения смесей углеводородов на ТЗК достигается благодаря сочетанию газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии.

Оба метода могут быть с успехом применены для очистки ацетилена от примесей его гомологов — пропандиена и дивинила — на препаративных хроматографах, описанных в общей части (см. стр. 69).

Испытание чистоты

Описанные выше методы разделения ацетиленовых и диеновых углеводородов могут быть использованы и для определения чистоты ацетилена.

Испытание проводят на приборе ХТ-2М (см. стр. 85) или другом приборе с детектором по теплопроводности. Размеры колонок: длина 3,5 м, диаметр 4 мм (в случае применения в качестве носителя термоизоляционного кирпича с нанесенной на нем неподвижной фазой — дибутилфталатом) и длина 2,5 м, диаметр 5 мм при испытании чистоты газа в колонке, заполненной ТЗК, на который наносят две разделительные жидкости: вазелиновое масло и диметилформамид. Температура при испытании комнатная или повышенная до 50°C. Газом-носителем является воздух, скорость его пропускания — 8 л/ч (или 5,5 л/ч во втором случае). Количество пробы, подаваемой на колонку в приборе ХТ-2М, составляет примерно 30 мл (для определения примесей) и 1—3 мл (для определения ацетилена).

Во избежание перегорания платиновой нити в ячейке детектора при больших пробах основную массу ацетиленового газа, выходящего из колонки, выпускают через трехходовой кран в атмосферу и подают в измерительную ячейку детектора небольшое количество ацетиленового газа. Для анализа нужно знать или определить заранее объем удерживания ацетиленового газа на данной разделительной жидкости при данной температуре.

Кроме упомянутых на стр. 85, 307 методов испытания чистоты, применяют метод определения спектра поглощения ацетиленового газа в ультрафиолетовой области. Чистый ацетилен совершенно не поглощает в этой области, и наличие полос абсорбции указывает на присутствие в ацетилене примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Демьянов, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1954.
4. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, v. 2, New York, 1940—1941 and Suppl. containing data, publ. during 1939—1949.
5. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1954.
6. Chemistry of carbon compounds, 1951.
7. Аналитический контроль производства в азотной промышленности, Госхимиздат, вып. 3, 1957, стр. 50.
8. K. Stahrross, J. chim. phys., 16, 175 (1918).
9. H. E. Watson, Rao G. Gundu, K. L. Ramaswamy, Proc. Roy. Soc. (London), 143A, 558 (1934).
10. V. I. Komarevsky, C. F. Preice, J. R. Coley, J. Am. Chem. Soc., 69, 239 (1947).
11. Л. М. Конторович, А. В. Иогансен, Г. Т. Левченко, Г. И. Семина, В. П. Боброва, В. А. Степанова, Вестник техн.-экон. информ., № 5, 18 (1960); Зав. лаб., 28, 146 (1962).
12. А. И. Тарасов, Н. А. Кудрявцева, А. В. Иогансен, Н. И. Лулова, Зав. лаб., 25, 803 (1959); Газовая хроматография (Труды Первой Всесоюзной конференции), Изд. АН СССР, 1960, стр. 280.

МЕТИЛАЦЕТИЛЕН (ПРОПИН)¹⁻⁴

Метилацетилен $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ — бесцветный газ с неприятным запахом. Горит ярким сильно коптящим пламенем. Молекулярный вес 40,07. Темп. кип. —23,23°C; темп. пл. —102,7°C.

Плотность жидкого метилацетилен в зависимости от температуры:

Температура, °C	—60	—50	—40	—30	—20
Плотность, г/мл	0,716	0,703	0,690	0,678*	0,666*

* При равновесном давлении насыщенного пара.

Давление паров жидкого метилацетилен в зависимости от температуры:

Температура, °C . . .	—100	—90	—80	—70	—60	—50	—40	—30
Давление, мм рт. ст.	4,1	10,9	25,7	54,7	107,2	196	338	553

В воде мало растворим, хорошо растворяется в этиловом спирте и особенно в эфире. В 1 объеме эфира растворяется при 16°C 30 объемов и при 1°C — 100 объемов метилацетилен.

Для метилацетилен, как и для других ацетиленовых углеводородов, характерна высокая реакционная способность. Он легко вступает в реакции присоединения, замещения, изомеризации и полимеризации.

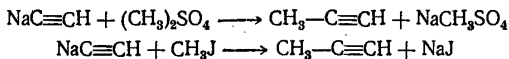
Из реакций замещения наиболее характерна для метилацетилен реакция образования ацетиленидов металлов. Ацетилениды серебра, меди (I) и ртути (I) в сухом состоянии взрываются от трения, удара и искры, во влажном состоянии они не чувствительны к механическим воздействиям.

Аналогично другим углеводородам смеси метилацетилен с кислородом или воздухом взрывоопасны.

Метилирование ацетиленида натрия

а) Проведение реакции в жидком аммиаке^{5, 6, 7}

При действии диметилсульфата (или метилиодида) на ацетиленид натрия в жидком аммиаке при температуре от —60 до —50°C образуется метилацетилен:



Выход метилацетилен составляет 65%.

Реактивы

Натрий, металлический.

Аммиак, жидкий, безводный.

Ацетилен, чистый (см. стр. 362).

Хлорид железа (III).

Диметилсульфат*.

Серная кислота, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Аппаратура

Получение ацетиленида натрия проводят в четырехгорлой круглодонной колбе**, снабженной мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и трубкой, доходящей почти до дна колбы (для подачи жидкого аммиака и ацетилена). Четвертый тубус закрыт притертой пробкой, он служит для введения в колбу хлорида железа (III) и металлического натрия.

При проведении последующей стадии — метилирования ацетиленида натрия в этот тубус вставляют шлифованную капельную воронку. Горло воронки закрывают пробкой с трубкой, присоединенной на тройнике к верхнему концу обратного холодильника (для выравнивания давления). К свободному отростку тройника присоединены промывные склянки, колонки для высушивания (любой конструкции) и спиральный конденсатор с приемником в нижней части (см. рис. 101, стр. 301) для сбора сжиженного метилацетилена.

Для проведения очистки фракционированной ректификацией применяют любые эффективные колонки (см. стр. 52, 299, 347).

Получение. Вначале готовят ацетиленид натрия. Для получения 1 моль (~48 г) ацетиленида натрия круглодонную колбу емкостью 1 л охлаждают до минус 50—минус 60°C, помещая ее в баню со смесью твердой двуокиси углерода с ацетоном, и вводят в нее ~185 г (~310 мл) безводного аммиака. Включают мешалку и осторожно добавляют около 0,3 г хлорида железа (III) и, после того как прекращается интенсивная вначале реакция, добавляют около 1,5 г измельченного на мелкие куски металлического натрия.

После растворения натрия через раствор пропускают в течение приблизительно 1,5 мин воздух для образования катализатора, который должен способствовать быстрому превращению металлического натрия в амид. Затем добавляют в несколько приемов все необходимое количество металлического натрия (всего 1,17 моль, или приблизительно 27 г) при непрерывном перемешивании. Реакция протекает интенсивно, с выделением водорода. Перед введением ацетилена раствор перемешивают в течение 2 ч.

В некоторых случаях превращение металлического натрия в амид протекает медленно и происходит только растворение

* Диметилсульфат очень токсичен! Действует не только через органы дыхания. Он быстро проникает в организм через кожу. Лучшее средство для его обезвреживания при попадании на кожу — водные растворы аммиака.

** Емкость колбы выбирают в зависимости от того количества метилацетилена, которое необходимо получить.

металлического натрия в жидком аммиаке с появлением интенсивной синей окраски раствора. В этих случаях раствор оставляют стоять до тех пор, пока не исчезнет синяя окраска раствора и не будет получен специфический черный оттенок.

После этого пропускают через раствор при перемешивании очищенный ацетилен в количестве 1,08 моль (около 24 л или около 28 г). Количество ацетилена рассчитывают таким образом, чтобы в результате реакции в растворе не содержалось избытка ацетилена, который трудно отделить от метилацетилена. Ацетилен берут в количестве несколько меньшем, чем эквивалентное, с таким расчетом, чтобы, кроме 1 моль однозамещенного ацетиленида натрия, образовалось еще около 0,08 моль двузамещенного ацетиленида натрия. Последний при реакции метилирования превращается в диметилацетилен, отделение которого от метилацетилена не вызывает затруднений.

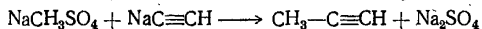
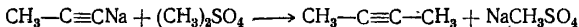
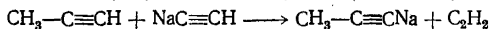
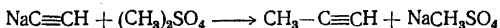
К полученному раствору ацетиленида натрия медленно прибавляют через капельную воронку 1,17 моль (около 147,5 г) диметилсульфата в течение 3 ч, поддерживая температуру в колбе от -50 до -60°C . Скорость выделения газа регулируют подачей диметилсульфата. После окончания реакции прекращают охлаждение колбы и дают ей нагреться для более полного вытеснения метилацетилена.

Выделяющийся во время реакции метилацетилен пропускают через ловушку для предварительного удаления воды, промывные склянки с охлажденным 10%-ным раствором H_2SO_4 , колонки с хлоридом кальция, а затем конденсируют при температуре -78°C .

Для окончательной очистки жидкий метилацетилен фракционируют на эффективных колонках и собирают среднюю фракцию.

б) Проведение реакции в ксилоле⁸

Реакция ацетиленида натрия с диметилсульфатом протекает более полно (с участием двух метильных групп) в среде ксилола. Наряду с метилацетиленом образуется диметилацетилен:



Ацетон и кислород являются ядами для реакции, поэтому необходима тщательная очистка применяемых газов от этих примесей.

Преимуществами метода являются более высокий выход метилацетилена — 80—85% и простота его осуществления. Кроме того, отпадает необходимость работы с жидким аммиаком.

Как было установлено этим методом, усовершенствованным в части приготовления диспергированного металлического натрия, можно получить очень чистый метилацетилен с концентрацией 99,9% (по данным хроматографического анализа).

Реактивы

Ксилол, разогнанный и высушенный металлическим натрием.

Натрий, металлический, диспергированный в ксилоле. В круглодонную колбу, снабженную отводом с хлоркальциевой трубкой, заполненной безводным хлоридом кальция, помещают свеженарезанный металлический натрий в очищенный сухой ксилол в десятикратном по отношению к весу натрия количестве. Смесь в колбе нагревают до температуры кипения ксилола (134—144 °C) и энергично встряхивают смесь в течение 3—5 мин. Затем быстро добавляют стеарат аммония (0,25% от веса натрия) и олеиновую кислоту* (0,5% от веса натрия). Продолжают встряхивать, периодически подогревая, до тех пор, пока натрий не будет полностью диспергирован в ксилоле.

Стеарат аммония.

Олеиновая кислота.

Водород, очищенный, не содержащий кислорода (см стр. 92).

Ацетилен, очищенный, не содержащий ацетона (см. стр. 362).

Диметилсульфат.

Ацетон.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Аппаратура

Для проведения реакций получения ацетиленда натрия и метилацетилена применяется та же аппаратура, что и при проведении этих реакций в жидком аммиаке.

Получение. В реакционную колбу емкостью 1 л наливают 300—400 мл обезвоженного ксилола и удаляют из колбы воздух и влагу продувкой сухим водородом, не содержащим кислорода. Быстро вводят в колбу 0,25 моль диспергированного натрия и снова продувают колбу водородом. Нагревают содержимое колбы при непрерывном перемешивании до 100—105 °C и пропускают по трубке, опущенной в жидкость, чистый ацетилен, не содержащий ацетона.

Реакция заканчивается примерно через 2,5 ч. Признаком окончания реакции является переход цвета смеси из черного в серо-белый. Подачу ацетилена прекращают и продувают колбу азотом.

Метилирование полученного ацетиленда натрия проводят в той же колбе, снабжая ее капельной воронкой и соединяя отвод обратного холодильника с ловушкой, охлаждаемой до

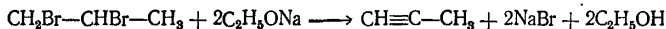
* Стеарат аммония и олеиновая кислота служат в качестве диспергирующего и стабилизирующего агентов.

—78°C. В воронку вводят 18 мл диметилсульфата. После того как температура в колбе понизится до 90°C, в смесь подают по каплям диметилсульфат с такой скоростью, чтобы температура реакции поддерживалась в пределах 90—95°C.

Примерно через 1,5 ч реакция заканчивается. Подогревают смесь до 140°C и поддерживают при этой температуре 10—15 мин, пока не прекратится выделение газа. Полученный конденсат подвергают низкотемпературной ректификации и отбирают фракцию метилацетилен (см. стр. 52, 299 и 347).

Взаимодействие^{6, 7, 9} дибромид пропилена и алкоголята натрия

Метилацетилен образуется при взаимодействии дибромид пропилена и алкоголята натрия при 120—125°C:



Реактивы

Пропилен, чистый (см. стр. 339).

Бром.

Этиловый спирт, перегнанный.

Натрий, металлический.

Карбонат натрия, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Дибромид пропилена. Дибромид пропилена получают бромированием пропилена:



Операцию бромирования проводят в вытяжном шкафу. Соединяют последовательно три поглотительные склянки, помещают их в баню со льдом и наливают в них бром (на $\frac{1}{3}$ их высоты). Пропускают через склянки с бромом чистый пропилен до тех пор, пока раствор в склянках не примет оранжевую окраску.

Образовавшийся дибромид пропилена отмывают от брома в делительной воронке тремя порциями 10%-ного раствора карбоната натрия, затем промывают три раза дистиллированной водой и сушат безводным хлоридом кальция. Полученный продукт представляет собой тяжелую светло-желтую жидкость с резким запахом.

Алколят натрия (этилат натрия). В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, наливают этиловый спирт и вводят постепенно кусочки металлического натрия (диаметром 3—4 мм). Вначале реакция протекает бурно с выделением тепла, затем замедляется, и раствор необходимо подогревать на водяной бане. Из теплого концентрированного раствора кристаллизуется этилат натрия, содержащий в кристаллах спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Кристаллы, не содержащие спирта, очень гигроскопичны.

Аппаратура

Синтез метилацетилена проводят в стальной бомбе емкостью около 0,5 л, снабженной игольчатым вентилем. Очистку полученного метилацетилена проводят фракционированной ректификацией в аппаратуре, описанной ранее (см. стр. 52, 299 и 347).

Получение. В стальную бомбу помещают дибромид пропилена с избытком этилата натрия и нагревают закрытую вентилем бомбу в течение 2 ч при 120—125°C. (Перед получением метилацетилена бомбу продувают чистым азотом для удаления воздуха.) Затем охлаждают бомбу до комнатной температуры, соединяют ее с конденсатором, охлажденным сухим льдом, и осторожно открывают.

Образовавшийся в результате реакции газообразный метилацетилен поступает в конденсатор. Сконденсировавшийся метилацетилен фракционируют на эффективной колонке и собирают среднюю фракцию.

Метилацетилен может быть получен с выходом 85%, если в кипящий раствор гидроокиси калия в *n*-бутиловом спирте (450 г в 1100 мл) очень медленно прибавлять (в течение 4 ч) дибромид пропилена (2 моль) при интенсивном перемешивании.

Реакцию проводят в трехгорлой круглодонной колбе емкостью 3 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. Пары спирта удаляют в ловушке, охлаждаемой льдом. Образующийся метилацетилен конденсируют в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном, и затем очищают (см. стр. 370).

Испытание чистоты

Для контроля степени чистоты метилацетилена применяют методы, указанные на стр. 307, 366.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. F. K. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Berlin, 1928—1941.
4. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1954.
5. R. N. Meinert, C. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 52, 4544 (1930).
6. C. D. Hurd, R. N. Meinert, L. U. Spence, J. Am. Chem. Soc., 52, 1141 (1930).
7. P. Pomerantz, A. Fookson, W. Mears, S. Rothberg, F. Howard, J. Res. Nat. Bur. Stand., 52, 51 (1954).
8. T. F. Rutledge, J. org. Chem., 22, 649 (1957).
9. G. B. Heisig, H. M. Davis, J. Am. Chem. Soc., 57, 339 (1935).

ЭТИЛАЦЕТИЛЕН (БУТИН-1)

Этилацетилен¹⁻³ $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ — горючий газ, легко конденсирующийся в бесцветную жидкость. Молекулярный вес 54,09. Темп. кип. $+8,07^\circ\text{C}$; темп. пл. $-125,720^\circ\text{C}$. Плотность жидкого этилацетилена при 0°C 0,678 г/мл.

Давление паров жидкого этилацетилена в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	—50	—40	—30	—20	—10	0
Давление, мм рт. ст.	26,5	62,1	125	223	365	556

Этилацетилен нерастворим в воде, растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире.

По своим химическим свойствам этилацетилен аналогичен другим углеводородам ацетиленового ряда — см. «Метилацетилен», стр. 368.

Смеси этилацетилена с кислородом и воздухом взрывоопасны.

Этилирование ацетиленида натрия в жидком аммиаке⁴⁻⁷

Этилацетилен получают по реакции между этилиодидом или диэтилсульфатом с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке:



Выход этилацетилена составляет 54—60%.

Реактивы

Натрий, металлический.

Аммиак, жидкий, безводный.

Ацетилен, чистый (см. стр. 362).

Нитрат железа (III).

Этилиодид, перегнанный.

Диэтилсульфат.

Серная кислота, 10%-ный раствор.

Едкий натр, безводный.

Хлорид кальция, безводный.

Аппаратура

Аппаратура для проведения реакции этилирования и для очистки этилацетилена аналогична описываемой на стр. 369.

Получение. Стеклянную аппаратуру перед применением сушат в течение 3 ч при 150°C . Реакционную колбу емкостью 3 л охлаждают в бане со смесью сухого льда с ацетоном до -75°C .

Обратный холодильник охлаждают сухим льдом. Верхний конец холодильника присоединен к ловушке, охлаждаемой смесью твердой двуокиси углерода и ацетона.

В колбе конденсируют 1 л безводного аммиака. Включают мешалку и осторожно добавляют к жидкому аммиаку 1,0 г кристаллического нитрата железа (III); затем добавляют 2 г натрия. Когда синий цвет раствора перейдет в серый, добавляют порциями еще 115 г натрия (в течение примерно 20 мин).

Реакция заканчивается через 30 мин, что заметно по сильному уменьшению скорости выделения водорода, но реакционную смесь продолжают перемешивать в течение 1 ч, пока синяя окраска раствора не перейдет в серую. После этого через реакционную смесь пропускают чистый ацетилен (в избытке) и затем смесь перемешивают еще в течение 2 ч. При добавлении в смесь через капельную воронку этилиодида начинается выделение газа, и в обратном холодильнике наблюдается интенсивное стекание флегмы.

После замедления реакции прекращают охлаждение смеси и дают ей нагреться. Выделяющийся газ конденсируют после предварительной промывки водой. Конденсацию проводят в трех ловушках, охлаждаемых до температуры от -25 до -30°C .

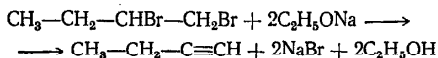
Сконденсированный газ очищают, испаряя его и пропуская через склянку с 10%-ным раствором H_2SO_4 и через колонку с безводным едким натром.

Окончательную очистку этилацетилена проводят фракционированной ректификацией и собирают среднюю порцию около 50 мл (см. стр. 52, 299 и 347). Сохраняют газ в стальных баллонах.

Аналогичным образом получают этилацетилен действием диэтилсульфата на ацетиленид натрия в жидком аммиаке.

Взаимодействие дибромида α -бутилена и алкоголята натрия

При взаимодействии дибромида α -бутилена с алкогольатом натрия при $96-98^{\circ}\text{C}$ образуется этилацетилен:



Реактивы

α -Бутилен, чистый (см. стр. 345).

Бром.

Этиловый спирт, перегнанный.

Натрий, металлический.

Карбонат натрия, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Дибромид α -бутилена. Способ приготовления этого соединения аналогичен описываемому на стр. 372 для получения дибромиды пропилены.

Алколят натрия (этилат натрия) см. стр. 372.

Аппаратура — см. стр. 373.

Получение. Дибромид с алколятом натрия, взятым в избытке, помещают в стальную бомбу (предварительно продутую чистым азотом) и нагревают ее на водяной бане при $96-98^{\circ}\text{C}$ в течение 8—10 ч. Полученную реакционную смесь, содержащую, кроме этилацетилен, диметилацетилен, предварительно разгоняют на небольшой колонке эффективностью 3—5 теоретических тарелок и затем на эффективной насадочной колонке (30—35 теоретических тарелок). Собирают фракцию, кипящую при температуре до 10°C , подвергают ее повторной ректификации и используют среднюю фракцию с темп. кип. $8,1^{\circ}\text{C}$.

Возможно получение этилацетилен с выходом 70% при проведении реакции этилирования ацетилениды натрия с помощью диэтилсульфата в среде ксилола⁸ по способу, аналогичному описанному на стр. 370 для получения метилацетилен.

Испытание чистоты

Проверяют чистоту полученного этилацетилен, пользуясь методами, указанными выше (см. стр. 307, 366).

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1954.
4. C. D. Hurd, R. N. Meinert, J. Am. Chem. Soc., 53, 289 (1931).
5. F. J. Krieger, H. H. Wenzke, J. Am. Chem. Soc., 60, 2115 (1938).
6. J. G. Aston, S. V. R. Mastrangelo, G. W. Moessen, J. Am. Chem. Soc., 72, 5287 (1950).
7. P. Pomerantz, A. Fookson, W. Mears, S. Rothberg, F. Howard, J. Res. Nat. Bur. Stand., 52, 51 (1954).
8. T. F. Rutledge, J. org. Chem., 24, 840 (1959).

ВИНИЛАЦЕТИЛЕН (БУТЕНИН)

Винилацетилен¹⁻³ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ — при атмосферном давлении и комнатной температуре газ с острым сладковатым запахом, легко конденсирующийся в бесцветную жидкость. Молекулярный вес 52,08. Темп. кип. 5°C . Относительная плотность винилацетилена в сжиженном состоянии составляет $d_4^{70}=0,788$; $d_4^{30}=0,743$; $d_4^0=0,7095$.

Давление паров жидкого винилацетилена в зависимости от температуры:

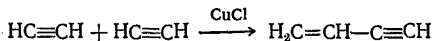
Температура, $^\circ\text{C}$. . .	—80	—70	—60	—50	—40	—30	—20	—10	0
Давление, мм рт. ст.	2,21	6,77	17,4	39,2	78,8	145,2	249	401	615

Винилацетилен является первым продуктом полимеризации ацетилена; так же как и ацетилен, он обладает большой способностью к полимеризации, легко полимеризуясь при повышенных температуре и давлении даже без катализаторов.

Винилацетилен дает характерные для ацетиленовых углеводородов взрывчатые соединения с серебром и медью (I). Подобно всем углеводородам винилацетилен является горючим газом и образует с кислородом и воздухом взрывоопасные смеси.

Метод димеризации ацетилена в присутствии катализатора^{4, 5}

Винилацетилен образуется в результате димеризации ацетилена в присутствии катализатора — солянокислого раствора хлорида меди (I):



Наряду с винилацетиленом при этих же условиях образуются дивинилацетилен с темп. кип. $+83,5^\circ\text{C}$ (взрывается!) и ацетальдегид с темп. кип. $+20,8^\circ\text{C}$.

Полученные продукты разделяют фракционированной ректификацией.

Реактивы

Ацетилен, чистый (см. стр. 362).

Хлорид меди (I).

Хлорид аммония.

Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Едкое кали, плавленое.

Двуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Аппаратура

Основной частью установки для получения винилацетилена, схема которой показана на рис. 115, является реактор (рис. 116), представляющий со-

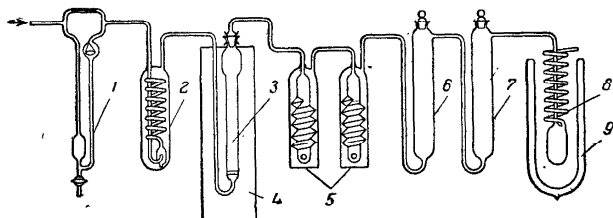


Рис. 115. Схема установки для получения винилацетилена:

1—реометр; 2—спиральный увлажнитель; 3—реактор; 4—термостат; 5—промывные склянки; 6, 7—колонки для высушивания; 8—конденсатор; 9—сосуд Дьюара.

бой U-образный сосуд с впаянным в нижней его части пористым стеклянным фильтром № 1 для распыления потока поступающего ацетилена и создании условий тесного его соприкосновения с раствором катализатора.

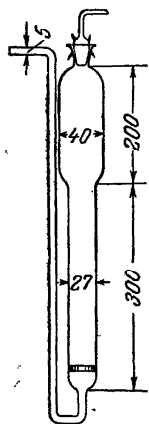


Рис. 116. Схема реактора с пористым фильтром № 1 для получения винилацетилена.

Очищенный ацетилен (см. рис. 115) подают через реометр 1 и спиральный увлажнитель 2 в реактор 3, помещенный в термостат 4, где поддерживают температуру 80 °С. Газ, выходящий из реактора, поступает в промывные склянки 5 с водой для удаления ацетальдегида, затем для высушивания — в колонку 6 (с безводным хлоридом кальция), колонку 7 (с плавленым едким кали) и затем в конденсатор 8, находящийся в дьюаровском сосуде 9 со смесью сухого льда и ацетона. Для фракционированной ректификации конденсата применяют эффективные колонки любой конструкции (см. стр. 52, 299, 347).

Получение. Установку, собранную, как указано на рис. 115, продувают чистым ацетиленом со скоростью 10—12 л/ч в течение 15—20 мин. Затем устанавливают в термостате 4 температуру 80 °С, увеличивают скорость пропускания ацетилена до возможно большей и под его потоком* загружают в реактор небольшими порциями катализатор (35 г Cu_2Cl_2 , 20 г NH_4Cl и 45 г 0,1 н. раствора HCl) в следующей последовательности: соляная кислота, хлорид аммония, соляная кислота, хлорид меди (I), хлорид аммония, хлорид меди (I) и соляная кислота. Закрывают реактор пробкой и уменьшают скорость ацети-

* Установка должна находиться в вытяжном шкафу.

лена до первоначальной. Газообразные продукты реакции, содержащие винилацетилен, дивинилацетилен, ацетальдегид и непрореагировавший ацетилен, после удаления ацетальдегида промывкой водой и высушивания конденсируют при -78°C .

Конденсат фракционируют и собирают фракцию, кипящую в пределах от $+5$ до $+8^{\circ}\text{C}$. Температуру в головке колонки поддерживают равной 3°C , чтобы обеспечить постоянное обратное стекание флегмы.

Окончательную очистку фракции винилацетилена проводят повторной дистилляцией при низкой температуре в вакууме с отбором средней фракции (см. стр. 313) до тех пор, пока давление пара при 0°C не будет оставаться постоянным.

Примечание. Следует иметь в виду, что побочный продукт димеризации ацетилена — *дивинилацетилен* очень опасен. Он легко окисляется на воздухе, образуя при стоянии пленки взрывчатых полимеров перекисных соединений. В чистом виде дивинилацетилен может быть стабилизирован (для целей хранения) добавлением антиокислителей, таких, как гидрохинон, дибутиламин, фенил- α -нафтиламин и др. Перечисленные вещества способны предотвратить образование в жидкости взрывчатых продуктов окисления.

Второй способ, рекомендуемый для хранения дивинилацетилена, заключается в том, что его смешивают с катализатором [солянокислым раствором хлорида меди (I)] и в таком виде хранят. Дистилляцию проводят непосредственно перед применением дивинилацетилена.

Испытание чистоты

Степень чистоты винилацетилена проверяют так же, как указано на стр. 307, 366.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. А. Е. Чичибачин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, т. I, 1954.
3. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1954.
4. J. A. Newland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. C. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4200 (1931).
5. G. B. Heisig, J. Am. Chem. Soc., 55, 2304 (1933).

ДИАЦЕТИЛЕН (БУТАДИИН)

Диацетилен¹⁻⁴ $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ — газ с сладковатым запахом, напоминающим запах лука порея. Молекулярный вес 50,06. Темп. кип. $+10,3^{\circ}\text{C}$, темп. пл. -36°C . Вес 1 л газа при 20°C

и 760 мм рт. ст. 2,233 г. Относительная плотность жидкого диацетилен $d_4^0 = 0,736$.

Давление насыщенных паров твердого и жидкого диацетилен в зависимости от температуры:

Температура, °С	-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	+10
Давление, мм рт. ст.	1,4	4,2	11,2	28,0	66,0	126,0	212	338	514	751

Диацетилен растворим в воде: при 25°C в 1 объеме воды растворяется 4,6 объема диацетилена. Горит сильно коптящим пламенем.

Диацетилен очень взрывчат!

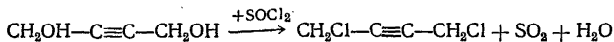
Диацетилен устойчив при температуре ниже 0°C; полимеризуется при комнатной температуре в аморфный коричневый нерастворимый продукт, который не плавится при температуре до 350°C. После хранения в течение нескольких недель этот порошок взрывается.

Водный раствор диацетилена остается неизменным в течение нескольких месяцев. В присутствии незначительных количеств щелочи или серы полимеризуется с образованием коричневых хлопьев.

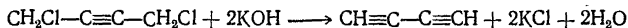
С аммиачным раствором хлорида меди (I) диацетилен дает характерный для ацетиленовых углеводородов осадок ацетиленида меди, обладающий в сухом состоянии *взрывчатыми свойствами*.

Получение из бутиндиола⁵⁻⁷

Бутин-2-диол-1,4 переводят в 1,4-дихлорбутин-2 действием тионилхлорида в среде сухого пиридина по схеме:



При дегидрогалогенировании 1,4-дихлорбутина-2 водным раствором едкого кали образуется диацетилен по схеме:



Выход диацетилена составляет 60—65% от теоретического (считая на взятый 1,4-дихлорбутин-2).

Реактивы

Бутин-2-диол-1,4 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, перегнанный; темп. пл. от +57 до +58°C.

Тионилхлорид SOCl_2 , перегнанный; темп. кип. 74,6°C.

Пиридин, сухой, темп. кип. 116°C.

Едкое кал., 33 и 10%-ные растворы.

Диэтиловый эфир (серный эфир).

Сульфат натрия, прокаленный.

Этиловый спирт, перегнанный.

Бикарбонат натрия, 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, безводный.

Деуокись углерода, твердая (сухой лед).

Ацетон.

Аппаратура

Реакции получения 1,4-дихлорбутина-2 и диацетилена проводят в круглодонных четырехгорлых колбах. Реакционная колба для получения 1,4-дихлорбутина-2 снабжена мешалкой, капельной воронкой, термометром и трубкой для отвода выделяющихся при реакции газов. Для получения диацетилена вместо отводной трубки в реакционную колбу вставлен обратный холодильник, который служит и для отвода выделяющегося диацетилена.

Для очистки приготовленного 1,4-дихлорбутина-2 применяют обычную установку для перегонки под вакуумом. Очистку полученного диацетилена проводят повторной конденсацией (см. стр. 382), для чего применяют конденсаторы любой конструкции.

Получение. Для получения 1,4-дихлорбутина-2 в реакционной колбе емкостью 1—2 л растворяют 100 г бутин-2-диола-1,4 в 170 мл сухого пиридина. Помещают колбу в баню со льдом и при сильном перемешивании добавляют из капельной воронки по каплям ~200 мл тионилхлорида. Температура смеси при добавлении тионилхлорида не должна превышать 15—20°C, так как повышение температуры ведет к осмолению продуктов реакции и к снижению выхода продукта.

После добавления всего количества тионилхлорида смесь перемешивают еще в течение 1,5 ч. Затем разлагают избыток тионилхлорида измельченным льдом. Полученный 1,4-дихлорбутин-2 экстрагируют эфиром порциями по 200 мл — три раза. Эфирные вытяжки соединяют, промывают 10%-ным раствором бикарбоната натрия (750 мл) и сушат над прокаленным сульфатом натрия в течение 12 ч.

После сушки отгоняют эфир и остаток разгоняют при пониженном давлении. Собирают фракцию с темп. кип. 68—69°C при давлении 17 мм рт. ст.; 73°C — при давлении 24 мм рт. ст.; 165—166°C — при давлении 760 мм рт. ст.

Выход 1,4-дихлорбутина-2 82—83% от теоретического (считая на бутин-2-диол-1,4).

1,4-Дихлорбутин-2 представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Относительная плотность $d_4^{20} = 1,258$. Его сохраняют в склянках с хорошо притертыми пробками в атмосфере инертного газа.

При попадании на кожу 1,4-дихлорбутин-2 вызывает сильное раздражение, поэтому все работы с этим продуктом следует проводить в резиновых перчатках.

Для получения диацетилена в реакционную колбу, из которой предварительно удаляют воздух продувкой азотом, не содержащим кислорода, помещают 1,4-дихлорбутин-2 и этиловый

спирт из расчета: на 25 г 1,4-дихлорбутина-2 95 г (120 мл) этилового спирта. Нагревают смесь до 72—73 °С и при непрерывном перемешивании медленно добавляют 350 мл 33%-ного водного раствора едкого кали.

Выделяющийся при этом диацетилен пропускают через промывную склянку с 10%-ным раствором КОН, затем через колонки с хлоридом кальция и конденсируют в конденсаторе, охлаждаемом смесью ацетона с сухим льдом. Во избежание забивания трубок в конденсаторе необходимо содержимое его время от времени оттаивать.

Для дальнейшей очистки диацетилена его подвергают повторной конденсации в вакууме (см. ниже).

Наиболее эффективной очистки достигают, хроматографическим методом, при котором из газа полностью удаляют обнаруживаемую методом инфракрасной спектроскопии примесь 2-хлорбутенина-3 ($\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{C}\equiv\text{CH}$).

Для очистки применяют хроматографическую колонку длиной 6 м, диаметром 6 мм, заполненную термоизоляционным кирпичом (стр. 63) зернением 0,3—0,5 мм, с нанесенным на него трикрезилфосфатом (33% от веса кирпича). Очистку проводят при скорости газа-носителя — водорода 67 мл/мин при температуре 65 °С.

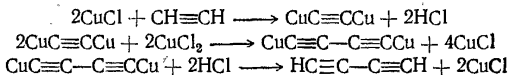
Диацетилен *очень взрывчат* (см. стр. 380), поэтому при очистке следует избегать потерь его. При дистилляции в высоком вакууме при низкой температуре потери очень незначительны.

Хранение препаратов при температуре от —50 до —70 °С в вакууме также не дает заметных потерь. Лучше хранить чистый диацетилен в ампулах, в которые его собирают при дистилляции, охлаждают жидким азотом, откачивают до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст. и ампулы *осторожно* запаивают. Если в препарате диацетилена имеется растворенный воздух, то необходимо сначала удалить его повторным нагреванием до —20—0 °С с последующим охлаждением жидким азотом и откачкой газов, выделяющихся при конденсации диацетилена.

Получение из ацетилена⁸

Чистый ацетилен поглощают аммиачным раствором хлорида меди (I). Образующийся ацетиленид меди (I) (*взрывается!* см. стр. 363) окисляют до диацетиленида меди нагреванием с раствором хлорида меди (II). При разложении диацетиленида меди кипячением с соляной кислотой получают диацетилен.

Реакции протекают по схеме:



Реактивы

Ацетилен, чистый (см. стр. 362).
 Хлорид меди (I) CuCl .
 Хлорид меди (II) CuCl_2 .
 Карбонат аммония, насыщенный раствор.
 Аммиак, 25%-ный раствор.
 Соляная кислота, 2%-ный раствор.
 Едкое кали, 10%-ный раствор.
 Хлорид кальция, безводный.
 Двуокись углерода, твердая (сухой лед).
 Ацетон.

Аппаратура

Для получения ацетиленида меди и его окисления применяют четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 1—1,5 л, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и двумя отводными трубками: одна длинная (доходящая до дна колбы) для подачи реагентов и вторая (более короткая) для сифонирования раствора после отстаивания осадка.

Для разложения диацетиленида меди служит круглодонная колба емкостью 1 л с обратным холодильником. Для очистки и высушивания выделяющегося диацетилена используют промывные склянки, колонки и конденсаторы обычной конструкции.

Получение. Ацетиленид меди (*взрывается!* см. стр. 363) получают пропусканием ацетилена через аммиачный раствор хлорида меди (I). Для приготовления раствора к 50 г хлорида меди (I) добавляют насыщенный раствор карбоната аммония в таком количестве, чтобы растворилась вся соль, затем к раствору добавляют 20—25 мл 25%-ного раствора аммиака.

Приготовленный раствор вливают в реакционную колбу и по трубке, доходящей до дна колбы, пропускают чистый ацетилен, при этом образуется красный осадок ацетиленида меди. Ацетилен пропускают до тех пор, пока не прекратится появление новых порций красного осадка.

Ввиду очень легкой окисляемости осадка ацетиленида меди промывку его проводят без соприкосновения с воздухом. Отводную трубку реактора, служащую для сифонирования раствора, находящегося над осадком, присоединяют через колбу Бунзена к вакуум-насосу. Создают в колбе разрежение и постепенно открывают кран, соединяющий отводную трубку реактора с колбой Бунзена, при этом раствор над осадком переходит в колбу.

Через капельную воронку наливают в реакционную колбу дистиллированную воду, следя за тем, чтобы в колбу не попал воздух. Хорошо взбалтывают осадок с водой и после его оседания отсасывают промывные воды, как описано выше. Промывку осадка продолжают до удаления запаха аммиака.

Для перевода ацетиленида меди в диацетиленид в реакционную колбу с промытым осадком добавляют через капельную воронку раствор хлорида меди (II), содержащий 200 г CuCl_2 в 400 мл воды, и нагревают в течение 3 ч на водяной бане. Затем осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой (до появления бесцветной промывной воды). Промытый осадок переносят в цилиндр емкостью 1—2 л, заполненный на $\frac{3}{4}$ объема дистиллированной водой, и пропускают воздух в течение 24 ч. Затем уда-

ляют воду декантацией, переносят осадок в колбу с обратным холодильником и кипятят с избытком 2%-ной соляной кислоты около 1 ч. Выделяющийся при этом диацетилен очищают так же, как указано при описании способа получения диацетилена из бутиндиола (см. стр. 382).

Испытание чистоты

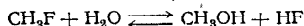
Степень чистоты диацетилена проверяют так же, как указано на стр. 307, или хроматографическими методами (см. стр. 85, 366, 382).

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. проф. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
2. М. И. Деметьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1959.
3. F. K. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Berlin, 1928—1941.
4. W. Koglin, Kurzes Handbuch der Chemie, Göttingen, 1954.
5. P. Pomerantz, A. Fookson, W. Mears, S. Rothberg, F. Howard, J. Res. Nat. Bur. Stand., 52, 51 (1954).
6. K. K. Georgieff, I. Richard, Can. J. Chem., 36, 1280 (1958).
7. Г. Е. Брауде, И. Л. Лейтес, И. В. Дедова, ЖХП, № 4, 232 (1961).
8. H. Tannenberger, Ber., 66, 484 (1933).

ФТОРИСТЫЙ МЕТИЛ (МЕТИЛФТОРИД)

Фтористый метил CH_3F — бесцветный газ. Молекулярный вес 34,03. Молярный объем (вычисленный из плотности газа) 22,02 л. Темп. кип. $-78,2^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0° и 760 мм рт. ст. 1,195. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,5454 г. В 1 объеме воды при 15°C растворяется 166 объемов газа; при стоянии водного раствора фтористый метил гидролизуется и отщепляет при этом фтористый водород:



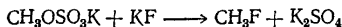
Фтористый метил растворим в спирте и эфире.

Давление насыщенных паров твердого и жидкого фтористого метила в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$. . .	-147,3	-137,0	-131,6	-125,9	-119,1
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, $^\circ\text{C}$. . .	-115,0	-109,0	-99,9	-89,5	-78,2
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Взаимодействие метилсульфата и фторида калия^{1, 2}

Нагревают смесь метилсульфата калия и фторида калия; при этом происходит реакция алкилирования, при которой метильная группа замещает атом калия в молекуле фторида калия:



Полученный газ содержит в большинстве случаев некоторое количество диметилового эфира и двуокиси серы, а также четырехфтористого кремния.

Реактивы

Фторид калия, безводный. Продажный препарат $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч. д. а. или чистый нагревают в медной или платиновой чашке при 150°C до обезвоживания; периодически массу перемешивают медным прутом во избежание спекания.

Едкий натр, х. ч. или ч. д. а., плавленый и 30%-ный раствор.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48)

Метилсульфат калия. Эквимольные количества абсолютного метилового спирта (перегнанного над свежeproкаленной окисью кальция) и хлорсульфоновой кислоты смешивают, медленно приливая спирт (по каплям) из капельной воронки в кислоту и одновременно охлаждая кислоту льдом. Прибавление каждой капли спирта вызывает бурное выделение хлористого водорода. После того как внесено все количество спирта, слегка нагревают колбу и одновременно пропускают через нее ток сухого воздуха для удаления из реакционной смеси растворенного хлористого водорода.

Полученную метилсерную кислоту переводят в фарфоровый стакан или фарфоровую чашку большой емкости (3—4 л), прибавляют к ней для охлаждения куски чистого льда и нейтрализуют карбонатом калия. Затем раствор выпаривают досуха на водяной бане и экстрагируют сухую массу теплым спиртом. Из спиртового раствора метилсульфат калия выпадает в виде кристаллической массы.

Аппаратура

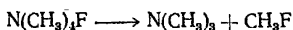
Реакцию проводят в круглодонной колбе из термостойкого стекла, соединенной последовательно с промывной склянкой с 30%-ным раствором NaOH для удаления примесей с кислотными свойствами и с двумя осушительными колонками, наполненными соответственно кусочками твердого едкого натра и пятиокисью фосфора. После высушивания газ поступает в конденсатор, охлаждаемый до -78°C , где удаляются примеси диметилового эфира, метилового спирта и др., и затем газ конденсируется в конденсаторе-приемнике, охлаждаемом жидким воздухом.

Получение. Смесь 1 вес. ч. хорошо измельченного сухого фторида калия и 2,5 вес. ч. метилсульфата калия помещают в реакционную колбу, устанавливают в приборе разрежение и нагревают содержимое колбы сначала до 160°C , а затем постепенно повышают температуру до 220°C . После очистки от примесей и высушивания сконденсированный в твердом виде в приемнике метилфторид переводят в жидкое состояние и отка-

чивают несконденсированные газы. В случае необходимости проводят дополнительную очистку методом фракционированной дистилляции через слой жидкого метилфторида (см. стр. 195).

Термическое разложение тетраметиламмонийфторида^{1, 3-7}

При нагревании до температуры около 180 °С тетраметиламмонийфторид разлагается на метилфторид и триметиламин:



Из полученной смеси газов удаляют основное количество триметиламина (температура кипения +2,8 °С) конденсацией при охлаждении до -78 °С, а небольшое остаточное количество — промыванием газа серной кислотой. Таким образом получают достаточно чистый газ; после высушивания, конденсации и удаления несконденсированных примесей получают газ высокой чистоты.

Преимуществом данного метода по сравнению с методом, основанным на взаимодействии метилсульфата калия и фторида калия, является отсутствие в газе примеси диметилового эфира, для удаления которого часто требуется многократная фракционированная дистилляция.

Реактивы

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_{4}^{20} = 1.84$).

Едкий натр, х. ч. или ч. д. а., плавленый и 30%-ный раствор.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Триметиламин.

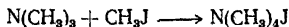
Иодистый метил.

Фтористоводородная кислота (плавиковая кислота), ч. д. а. или чистая.

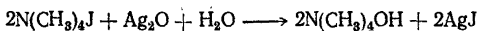
Оксид серебра, свежеприготовленная. К концентрированному раствору AgNO_3 прибавляют 10%-ный раствор NaOH (весовое соотношение AgNO_3 и NaOH должно составлять 4 : 1); выделившийся осадок Ag_2O промывают несколько раз прокипяченной водой (не содержащей CO_2), сливая каждый раз жидкость с осадка.

*Тетраметиламмонийфторид*⁸. Исходными веществами для приготовления тетраметиламмонийфторида являются триметиламин и иодистый метил.

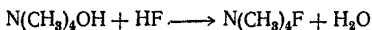
Сначала взаимодействием триметиламина и иодистого метила получают тетраметиламмониййодид:



Затем действием свежеприготовленной Ag_2O переводят тетраметиламмониййодид в гидроокись тетраметиламмония:



Раствор гидроокиси тетраметиламмония отфильтровывают от AgJ и нейтрализуют чистой плавиковой кислотой, получая таким образом тетраметиламмонийфторид:



Полученный раствор тетраметиламмонийфторида упаривают до выделения соли, а затем соль высушивают в вакууме.

Аппаратура

Термическое разложение тетраметиламмонийфторида проводят в круглодонной колбе или в реторте из термостойкого стекла. Выделяющийся газ для очистки от триметиламина проходит через конденсатор, охлаждаемый до -78°C , и далее — через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. Для дальнейшей очистки и высушивания газ пропускают последовательно через промывную склянку с 30%-ным раствором едкого натра и через две колонки: с твердым едким натром и пятиокисью фосфора. Высушенный газ поступает в конденсатор, охлаждаемый жидким воздухом.

Получение. В реакционную колбу помещают тетраметиламмонийфторид и собирают установку, как описано выше. Затем устанавливают в установке разрежение и нагревают колбу, постепенно повышая температуру, до начала разложения соли. Температуру поддерживают в пределах $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

Газ, после очистки от примеси триметиламина и высушивания, конденсируют в твердом виде в конденсаторе, охлаждаемом жидким воздухом. Несконденсированные газы откачивают с помощью ртутного насоса, затем твердый метилфторид медленно расплавляют и подвергают двух-трехкратной фракционированной перегонке, пропуская через слой собственной жидкости (см. фракционированную дистилляцию жидкой окиси азота, стр. 195, рис. 72).

Испытание чистоты

Высокая степень очистки газа считается достигнутой в том случае, если при повторной фракционированной дистилляции плотность газа не изменяется.

Хранение

Метилфторид можно сохранять в стеклянных сосудах над ртутью.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
2. F. Moles, J. chim. phys., 17, 537 (1919).
3. A. Lawson, J. Chem. Soc., 53, 624 (1888).
4. J. Collie, J. Chem. Soc. Trans., 55, 110 (1889).
5. J. Collie, J. Chem. Soc., 85, 1317 (1904).
6. W. Cawood, H. Patterson, J. Chem. Soc., 1932, 2180.
7. H. Patterson, R. Whytlaw-Gray, W. Cawood, Nature, 128, № 3226 (1931).

ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛ (МЕТИЛХЛОРИД)

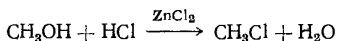
Хлористый метил CH_3Cl — бесцветный газ с эфирным запахом. Молекулярный вес 50,49. Молярный объем (вычисленный из плотности пара) 21,87 л. Темп. кип. — $24,0^\circ\text{C}$; темп. пл. — $-97,7^\circ\text{C}$. Плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. 1,784. Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,3076 г. В 1 объеме воды при обычной температуре растворяется 4 объема хлористого метила; в 1 объеме спирта — 35 объемов; в 1 объеме ледяной уксусной кислоты — 40 объемов. Метилхлорид растворим также в эфире и хлороформе.

Давление насыщенных паров твердого и жидкого хлористого метила в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	—99,5	—92,4	—84,8	—76,0	—70,4	—63	—51,2	—38,0	—24,0
Давление, мм рт. ст.	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Взаимодействие метилового спирта и соляной кислоты¹⁻⁶

Хлористый метил образуется при взаимодействии метилового спирта и концентрированной соляной кислоты при нагревании в присутствии хлорида цинка:



В приведенной реакции хлорид цинка является дегидратирующим агентом и катализатором. Хороший выход хлористого метила (около 80%) получается при следующем молярном соотношении исходных веществ: один моль спирта, два моля соляной кислоты и два моля безводного хлорида цинка.

Примеси в получаемом газе: пары метилового спирта и хлористого водорода.

Вместо соляной кислоты можно применять газообразный хлористый водород^{3,5}, причем в этом случае смесь спирта и хлорида цинка обрабатывают газообразным хлористым водородом в отсутствие воды. Вследствие того, что более удобно работать с концентрированной соляной кислотой, чем с газообразным хлористым водородом, последний метод нами не описывается.

Реактивы

Метиловый спирт.

Соляная кислота, концентрированная ($d_{40}^{20} = 1,19$).

Хлорид цинка, безводный.

Хлорид кальция, плавленный.

Аппаратура

Для получения газа используют круглодонную реакционную колбу, снабженную обратным холодильником. Выделяющийся газ проходит через две промывные склянки с водой, где он освобождается от паров соляной кислоты и метилового спирта, и затем для высушивания — через две-три U-образные трубки с плавленным хлоридом кальция. Высушенный газ конденсируют в приемнике, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона.

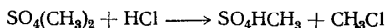
Получение. В реакционную колбу наливают 170 мл концентрированной соляной кислоты и растворяют в ней на холоду 274 г безводного хлорида цинка. Затем добавляют 32 г метилового спирта, закрывают колбу пробкой со вставленным в нее обратным холодильником (или закрывают пришлифованной пробкой с припаянным обратным холодильником) и, присоединив остальные части установки, нагревают смесь в колбе до кипения. Образующийся хлористый метил после очистки и высушивания конденсируется в приемнике при температуре около -80°C .

Для более тщательной очистки полученный продукт подвергают фракционированной дистилляции и отбирают наиболее чистую среднюю фракцию.

Примечание. По окончании получения газа можно регенерировать хлорид цинка и использовать его для дальнейшего применения. Для этого смесь после выделения хлористого метила переводят в прибор для перегонки и отгоняют разбавленную кислоту до тех пор, пока смесь не начнет загустевать. Остаток используют для дальнейших операций.

Взаимодействие диметилсульфата и соляной кислоты⁵⁻⁸

При прибавлении к концентрированному раствору соляной кислоты диметилсульфата при нагревании до 50°C выделяется равномерный поток хлористого метила:



Полученный хлористый метил достаточно чист; в качестве примеси он содержит диметиловый эфир в количестве нескольких миллионных долей* и пары соляной кислоты, которые легко удаляются промыванием газа водой. Выход хлористого метила по этому методу составляет 90—100% от теоретического.

Реактивы

Диметилсульфат (см. стр. 417).

Соляная кислота, х. ч. или ч. д. а., 25%-ный раствор ($d_4^{20} = 1,12$).

Хлорид кальция, плавленный.

* Одна миллионная доля — один объем примеси на миллион объемов газа.

Основной примесью в газе являются пары бромистого водорода.

Выход бромистого метила почти количественный (около 95% от теоретического).

Реактивы

Диметилсульфат (см. стр. 417).

Бромистоводородная кислота, ч. д. а., концентрированная ($d_4^{20} = 1,37 - 1,40$).

Хлорид кальция, плавленый.

Аппаратура

См. описание прибора для получения хлористого метила (стр. 390).

Получение. Работу по получению бромистого метила необходимо проводить в вытяжном шкафу.

Реакцию проводят при температуре около 50°C . После промывания водой для удаления паров НВг и высушивания газ конденсируют в приемнике, охлаждаемом до -80°C смесью из твердой углекислоты и ацетона.

В случае необходимости дальнейшую очистку проводят методом фракционированной дистилляции и отбирают среднюю фракцию (приблизительно третью часть всего количества сконденсированного газа).

Другие методы получения

С описанным методом сходен метод^{2, 4}, основанный на взаимодействии бромида калия, метилового спирта и серной кислоты. По этому методу 218 мл концентрированной серной кислоты ($d_4^{20} = 1,84$) приливают при перемешивании к 150 мл метилового спирта, находящегося в фарфоровой чашке. Смесью охлаждают, прибавляют к ней 150 мл охлажденной льдом воды и полученную смесь переводят в круглодонную реакционную колбу емкостью 2 л, в которую помещают 200 г бромида калия. Колбу закрывают корковой пробкой с тремя отверстиями: в одно отверстие вставляют термометр, в другое — вертикальную предохранительную трубку, нижний конец которой погружен в жидкость, и в третье — обратный холодильник, соединенный с отводной трубкой. При умеренном нагревании смеси в колбе начинается выделение метилбромида. Последний поступает через холодильник и трубку, присоединенную к его верхнему концу, в U-образную трубку или колонку с плавленым хлоридом кальция и далее в охлаждаемый приемник, где он конденсируется.

Дополнительную очистку полученного газа, проводят методом фракционированной дистилляции.

Описана также очистка сжиженного бромистого метила из баллонов⁶.

Испытание чистоты

Чистоту бромистого метила контролируют по температуре кипения и плотности сжиженного газа при 0°C.

Для определения температуры кипения используют метод измерения давления насыщенных паров жидкой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Boulin, L. Simon, Compt. rend., 170, 595 (1920).
2. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
3. A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
4. L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. 2, Stuttgart, 1937.
5. R. Weinland, K. Schmid, Ber., 38, 2327 (1905).
6. C. Egan, J. Kemp, J. Am. Chem. Soc., 60, 2097 (1938).

ХЛОРОФТОРИДЫ МЕТАНА (ФРЕОНЫ)

Хлорофторзамещенные и фторзамещенные соединения метана часто называют в литературе фреонами. Известен ряд соединений этого рода, например CFCl_3 (фреон-11), CF_2Cl_2 (фреон-12), CF_3Cl (фреон-13), CF_4 (фреон-14), CHFCl_2 (фреон-21), CHF_2Cl (фреон-22), CHF_3 (фреон-23). Наиболее изучены часто применяемые в качестве хладагентов для холодильных установок следующие соединения: дифтордихлорметан CF_2Cl_2 , дифторхлорметан CHF_2Cl , фтортрихлорметан CFCl_3 и трифторхлорметан CF_3Cl .

Общие свойства фреонов очень сходны. Фреоны представляют собой бесцветные газы со слабым запахом. Невзрывоопасны и негорючи и обладают высокой устойчивостью к электрическому пробую, уступающей, однако, устойчивости фтористой серы (VI).

Фреоны мало токсичны, причем токсичность их резко падает с увеличением числа атомов фтора. Предельно допустимая концентрация в воздухе не установлена*.

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. I, Госхимиздат, 1954, стр. 254.

Ниже приведены температуры кипения и плавления фреонов:

	Темп. кип. (при 760 мм рт. ст.)	Темп. плав. (при 760 мм рт. ст.)
Трифторхлорметан (фреон-13)	-81,2	-181±2
Дифторхлорметан (фреон-22)	-40,8±0,5	-160±1
Дифтордихлорметан (фреон-12)	-29,8±0,5	-155
Фтортрихлорметан (фреон-11)	+23,77	-111

Давление паров жидких фреонов в зависимости от температуры:

Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °С					
трифторхлорметана (фреон-13)	-149,5	-139,2	-134,1	-128,5	-121,9
дифторхлорметана (фреон-22)	-122,8	-110,2	-103,7	-96,5	-88,6
дифтордихлорметана (фреон-12)	-118,5	-104,6	-97,8	-90,1	-81,6
фтортрихлорметана (фреон-11)	-84,3	-67,6	-59,0	-49,7	-39,0
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760
Температура, °С					
трифторхлорметана (фреон-13)	-117,3	-111,7	-102,5	-92,7	-81,2
дифторхлорметана (фреон-22)	-83,4	-76,4	-65,8	-53,6	-40,8
дифтордихлорметана (фреон-12)	-76,1	-68,6	-57,0	-43,9	-29,8
фтортрихлорметана (фреон-11)	-32,3	-23,0	-9,1	+6,8	+23,7

ДИФТОРХЛОРМЕТАН (ФРЕОН-22)

Очистка технического сжиженного дифторхлорметана

Производимый промышленностью дифторхлорметан поставляется в стальных баллонах емкостью 25—55 л, снабженных вентилем без сифона. Баллоны окрашены алюминиевой краской и имеют надпись «Фреон-22». В верхней части баллона по всей его окружности имеются две поперечные полосы желтого цвета шириной по 30 мм.

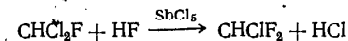
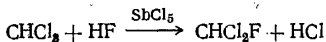
Согласно ГОСТ 8502—57, регламентируется следующее содержание примесей в дифторхлорметане: нелетучего остатка — не более 0,01%, кислорода в газовой фазе — не более 0,08 объемн. % и влаги — не более 0,0025%. Темп. кип. — $-40,8 \pm 0,5$ °С.

Для очистки газ из баллона пропускают через осушительную колонку с пятиокисью фосфора, затем конденсируют в

приемнике, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона. Далее откачивают с помощью вакуум-насоса несконденсированные газы и проводят фракционированную дистилляцию, отбирая среднюю фракцию. Чистоту газа контролируют по температуре кипения или плавления.

Фторирование хлороформа фтористым водородом^{1, 2}

Хлороформ фторируют фтористым водородом в присутствии катализатора — хлорида сурьмы (V):



Побочным продуктом реакции является трифторхлорметан CClF_3 . Для того чтобы снизить количество этой примеси, реакцию проводят при температуре не выше 80°C . Следует также избегать избытка катализатора.

Реактивы

Хлороформ.

Хлорид сурьмы (V), ч. д. а.

Фтористый водород, безводный, сжиженный.

Едкий натр, 20%-ный раствор и плавленный.

Серная кислота, концентрированная.

Хлорид кальция, плавленный.

Аппаратура

Для получения дифторхлорметана используют прибор, показанный на рис. 117.

Медный реактор 1, снабженный обратным холодильником 3, соединен с системой очистки газа и конденсатором 12, погруженным в сосуд Дьюара со смесью твердой углекислоты и ацетона. Холодильник 3 представляет собой медную трубку, окруженную стеклянным или стальным кожухом, через который пропускают поток воды для охлаждения.

Левая часть прибора до вентилей 6, изготавливаемая из меди, должна быть рассчитана на рабочее давление 35 атм. Эту часть прибора после изготовления и монтажа следует подвергнуть гидравлическому испытанию на 70—80 атм.

Для контроля и регулирования давления в установке используются манометр 4 и вентиль 6.

Получение. В реактор 1 через трубку 2 вносят 720 г хлороформа, 400 г хлорида сурьмы (V) и 360 г безводного фтористого водорода. Закрывают трубку 2, впускают воду в холодильник 3 и, закрыв вентиль 6, нагревают реакционную смесь при $50\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 6—7 ч; при этом давление в приборе повышается до 23 атм.

Реакция может быть выполнена при атмосферном давлении, но при этом наблюдаются значительные потери CCl_2F_2 в процессе дефлегмации. Поэтому более экономично работать при повышенном давлении, в автоклаве, применяя водяное охлаждение для поддержания температуры дефлегматора около 15°C .

Регулируя температуру и давление в автоклаве, можно получать продукты различной степени фторирования. Для того чтобы получить в качестве основного продукта реакции дифтордихлорметан, необходимо работать при давлении несколько более низком, чем давление паров CF_2Cl_2 (приблизительно 4 атм) это благоприятствует образованию смеси фтортрихлорметана CFCl_3 и дифтордихлорметана CF_2Cl_2 и снижает образование трифторхлорметана CF_3Cl . Фтортрихлорметан может быть возвращен в процесс для дальнейшего фторирования и получения дифтордихлорметана. При переработке фтортрихлорметана выход повышается до 98%.

Реактивы

Четыреххлористый углерод.

Хлорид сурьмы (V), ч. д. а.

Фторид сурьмы (III). Для приготовления^{1,7} фторида сурьмы (III) трехокись сурьмы реактивной квалификации растворяют в избытке плавиковой кислоты. Полученный раствор выпаривают досуха в платиновой или медной чашке, поместив чашку на электрическую плитку или нагревая ее на пламени горелки. Сухой остаток расплавляется; после охлаждения он застывает в виде твердой массы, которую раздробляют на куски и хранят в закрытой банке.

Аппаратура

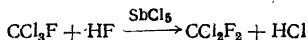
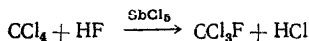
Процесс проводят в автоклаве из нержавеющей стали, снабженном манометром и игольчатым вентилем. Дистилляцию сжиженного газа выполняют с помощью ректификационной колонны с дефлегматором.

Получение. Сухой фторид сурьмы (III) вносят в автоклав и добавляют необходимое количество хлорида сурьмы (V). Затем вносят четыреххлористый углерод и, включив обогрев паром, доводят температуру до 100°C . Реакция начинается немедленно, и через короткое время давление достигает 4 атм, при котором процесс проводится до конца. Окончание реакции соответствует полному израсходованию четыреххлористого углерода. Затем давление снижают посредством байпаса (вентиль) на линии регулирования давления и, открыв вентиль на линии пара, выпускают из автоклава расплавленный хлорид сурьмы (III).

Дальнейшую очистку полученного газа проводят методом фракционированной дистилляции после предварительной конденсации его при низкой температуре.

Фторирование четыреххлористого углерода фтористым водородом^{1, 2}

При взаимодействии четыреххлористого углерода с фтористым водородом в присутствии хлорида сурьмы (V) происходит ступенчатый обмен хлора на фтор:



Замещение третьего атома хлора протекает лишь в незначительной степени, и количество образующегося трифторхлорметана невелико. Процесс проводят при давлении 30—35 атм.

Полученную смесь фреонов разделяют перегонкой. Фтортрихлорметан CCl_3F снова возвращают в реакционный сосуд и подвергают дальнейшему фторированию.

Выход дифтордихлорметана по четыреххлористому углероду составляет около 95% от теоретического.

Присутствие сероуглерода в четыреххлористом углероде дезактивирует катализатор — хлорид сурьмы (V), так как приводит к восстановлению ее в хлорид сурьмы (III). В отсутствие сероуглерода катализатор практически не расходуется, потеря его активности в течение одной операции составляет около 1%.

Реактивы

Четыреххлористый углерод.

Хлорид сурьмы (V), ч. д. а.

Фтористый водород, безводный, сжиженный.

Едкий натр, 20%-ный раствор и плавленный.

Серная кислота, концентрированная.

Хлорид кальция, плавленный.

Аппаратура

Для получения дифтордихлорметана используют прибор, показанный на рис. 117 (см. стр. 396).

Получение. В реактор 1 при охлаждении вносят (через трубку 2) 1020 г четыреххлористого углерода, 150 г хлорида сурьмы (V) и 300 г сжиженного безводного фтористого водорода*. Закрывают трубку 2, впускают воду в холодильник и, закрыв вентиль 6, быстро нагревают реакционный сосуд на масляной бане при 100—120 °С.

Вследствие начавшейся реакции и выделения газов давление в сосуде 1 повышается и через некоторое время достигает

* Содержание илаги до 0,7% в сжиженном фтористом водороде не оказывает влияния на реакцию.

30 атм. Далее поступают так же, как описано при получении дифторхлорметана.

Сконденсированные продукты реакции переводят из приемника 12 в перегонную колбу и подвергают фракционированной перегонке на ректификационной колонне, отбирая фракцию с температурой кипения в пределах от -28 до -27°C . Температуру дефлегматора при перегонке поддерживают равной приблизительно -78°C , охлаждая его смесью твердой углекислоты и ацетона, а температуру колбы — равной $10-15^{\circ}\text{C}$; в конце перегонки колбу нагревают до $40-50^{\circ}\text{C}$.

Из указанных количеств реактивов получают около 750 г дифтордихлорметана.

ФТОРТРИХЛОРМЕТАН (ФРЕОН-11)

Фторирование четыреххлористого углерода фторидом сурьмы (III) в присутствии брома^{7, 8}

При взаимодействии чистого сухого фторида сурьмы (III) с четыреххлористым углеродом в присутствии брома фтор очень легко замещает хлор в CCl_4 и при этом выделяется энергичный поток газа — фтортрихлорметана CCl_3F . Газ очищают, конденсируют и подвергают фракционированной дистилляции.

Реактивы

Фторид сурьмы (III) (получение, см. на стр. 398).

Четыреххлористый углерод.

Бром жидкий, х. ч. или ч. д. а.

Едкий натр, 20%-ный раствор.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Получение. Пары брома ядовиты (предельно допустимая концентрация* их в воздухе составляет $0,002 \text{ мг/л}$), поэтому работу проводят в вытяжном шкафу. При попадании на кожу бром вызывает тяжелые ожоги — *осторожно!*

В реакционной колбе с отводной трубкой смешивают в эквимолярном соотношении безводный фторид сурьмы (III) и жидкий бром и прибавляют избыток четыреххлористого углерода. Нагревают до $45-50^{\circ}\text{C}$. Выделяющийся газ для очистки от паров брома пропускают через промывную склянку с 20%-ным раствором едкого натра и далее для высушивания через колонки или U-образные трубки с плавленным хлоридом кальция и пятиокисью фосфора. Очищенный газ конденсируют в приемнике при охлаждении смесью твердой двуокиси углерода и аце-

* Н. В. Лазарев, Вредные вещества в промышленности, ч. II, Госхимиздат, 1954, стр. 45.

тона; при этом он сжижается в бесцветную жидкость. Посредством фракционированной дистилляции этой жидкости получают чистый фтортрихлорметан.

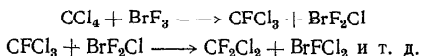
Фторирование четыреххлористого углерода фтористым водородом^{1, 14, 15}

Фтортрихлорметан получают таким же образом, как и дифтордихлорметан, изменяя только соответствующим образом количество фтористого водорода.

Другие методы получения фреонов

Описан метод получения дифтордихлорметана (фреона-12) и фтортрихлорметана (фреона-11) по реакции между трифторидом брома и четыреххлористым углеродом при атмосферном давлении¹².

Механизм реакции заключается в ступенчатом замещении хлора фтором, например:



Поток сухого азота со скоростью 4 л/ч пропускают через стальной или медный сосуд, содержащий BrF_3 (при нагревании до 110°C). Азот, насыщенный парами фторида брома, поступает в медный сосуд, охлаждаемый водой, в котором находится четыреххлористый углерод, не содержащий влаги. Количества исходных веществ берут в следующем соотношении: 154 г (1 моль) CCl_4 , 46 г (0,33 моль) BrF_3 . При попадании каждой капли фторида брома в четыреххлористый углерод происходит бурная реакция. Газообразные продукты реакции уносятся потоком азота и конденсируются в двух ловушках из стекла пирекса, охлаждаемых до -80°C и -190°C соответственно.

Легучие продукты реакции, сконденсированные при -80°C , испаряют в токе азота, пропускают через промывную склянку с щелочным раствором сульфита натрия (для удаления свободных галоидов — брома и хлора) и снова конденсируют. Остаток в реакционном сосудах обрабатывают подобным же образом щелочным раствором сульфита натрия и соединяют с фракцией, полученной конденсацией при -80°C . Продукт состоит в основном* из CFCl_3 (около 95%) и CF_2Cl_2 (около 5%).

* Весовые соотношения.

Дальнейшее разделение на фракции проводят методом дистилляции на низкотемпературной колонне. Общий выход фторированных продуктов от использованного CCl_4 составляет около 70%.

При изменении условий реакции можно менять соотношение получаемых продуктов: CF_2Cl_2 и CFCl_3 до 5:1. Для этого в медный сосуд, снабженный обратным холодильником (охлаждение до 0°C), вводят фторид брома и помещают сосуд в баню с охлаждающей смесью из твердой двуокиси углерода и ацетона. Затем медленно добавляют четыреххлористый углерод. Соотношение реагентов следующее: 0,135 моль BrF_3 и 0,225 моль CCl_4 . Реакция протекает при нагревании до комнатной температуры. Дальнейшее фторирование CFCl_3 фторидом брома приводит к получению CF_2Cl_2 с 96% выходом от использованного CCl_4 .

Чтобы получить продукты более полного фторирования, например CF_3Cl , реакцию проводят в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 200 мл. Выход CF_3Cl в этих условиях составляет около 70% от использованного четыреххлористого углерода, выход CF_2Cl_2 — около 30%.

Описана^{1, 16} каталитическая реакция между четыреххлористым углеродом и фтористым водородом в присутствии активированного угля, пропитанного раствором хлорида железа (26% FeCl_3). Реакция протекает в газовой фазе при $300\text{--}350^\circ\text{C}$.

Выход дифтордихлорметана по четыреххлористому углероду составляет около 75%. Неизменным остается 5% взятого количества четыреххлористого углерода. В процессе образуется до 20% трихлорфторметана.

Высокий выход трифторхлорметана (фреона-13) получен^{11, 13} при проведении реакции между газообразными фтором и дифтордихлорметаном CF_2Cl_2 над ртутным катализатором в медной трубке при $340\text{--}370^\circ\text{C}$. В продукте содержатся незначительные количества четырехфтористого углерода CF_4 .

Методы получения CFCl_3 и CHFCl_2 описаны также в ряде других работ^{1, 9, 10}.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, Госхимиздат, 1961.
2. A. Pošta, M. Hudlicky, Chem. listy, 51, 976 (1957).
3. O. Ruff, R. Keim, Z. anorg. allg. Chem., 201, 245 (1931).
4. T. Riddle, A. Henne, Ind. Eng. Chem., 22, 542 (1930).
5. R. Plank, Chem. Fabrik, 397 (1930).
6. R. Plank, Z. ges. Kälte-Ind., 39, № 7, 133 (1932); 46, № 3, 41 (1939).
7. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin, 1920.
8. F. Swarts, Ber., 26, Ref. 4, 291, 782 (1893).

9. N. Thornton, A. Burg, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 55, 3177 (1933).
10. A. Benning, R. McHarness, Ind. Eng. Chem., 31, 912 (1939); 32, 497 (1940); 32, 698 (1940).
11. J. Simons, R. Bond, R. McArthur, J. Am. Chem. Soc., 62, 3477 (1940).
12. A. Banks, H. Emeléus, R. Haszeldine, V. Kerrigan, J. Chem. Soc., 2188 (1948).
13. J. Simons, L. Bloch, J. Am. Chem. Soc., 61, 2962 (1939).
14. H. Booth, W. Mong, P. Burchfield, Ind. Eng. Chem., 24, 328 (1932).
15. L. Jarkovsky, V. Pešata, M. Hudlicky, Chem. listy, 51, 625 (1957).
16. E. McBee, H. Hass, L. Frost, Z. Welch, Ind. Eng. Chem., 39, 404 (1947).

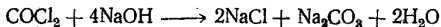
ХЛОРОКИСЬ УГЛЕРОДА (ФОСГЕН, КАРБОНИЛХЛОРИД)

Хлорокись углерода COCl_2 — бесцветный газ с удушливым запахом, напоминающим запах прелого сена. На воздухе не дымит. Молекулярный вес 98,92. Молярный объем (рассчитанный из плотности пара) 22,30 л. Темп. кип. $+8,3^\circ\text{C}$, темп. пл. -104°C . Плотность паров фосгена по воздуху 3,43.

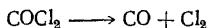
При растворении в воде фосген разлагается на двуокись углерода и хлористый водород:



В холодной воде гидролиз фосгена протекает сравнительно медленно, в горячей воде и водных растворах щелочей — очень быстро:



При нагревании до 200°C начинается термический распад фосгена на окись углерода и хлор:



При температуре около 800°C фосген полностью разлагается. В отсутствие влаги фосген слабо действует на металлы; в присутствии влаги и при повышении температуры его корродирующее воздействие возрастает вследствие выделения соляной кислоты.

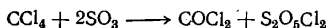
Давление насыщенных паров жидкого фосгена в зависимости от температуры:

Температура, °С	—92,9	—77,0	—69,3	—60,3	—50,3
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура °С	—44,0	—35,6	—22,3	—16,0	+8,3
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Фосген очень ядовит! Этот газ обладает кумулятивным действием. Предельно допустимая концентрация фосгена в воздухе 0,0005 мг/л.

Взаимодействие четыреххлористого углерода с олеумом¹⁻¹²

В основе этого наиболее удобного и широко распространенного в лабораторной практике метода получения фосгена лежит реакция:



Примесями в газе являются незначительные количества серного ангидрида, четыреххлористого углерода и следы пиросульфурилхлорида $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

Вследствие сильной ядовитости фосгена работу по его получению проводят только в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией. При работе необходимо соблюдать осторожность.

Реактивы

Четыреххлористый углерод, ч. д. а.

Олеум с 45%-ным содержанием серного ангидрида.

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_{4}^{20}=1,84$).

Аппаратура

Получение проводят в приборе, показанном на рис. 118. В горле круглодонной колбы емкостью 300—500 мл с помощью шлифа укрепляют шариковый холодильник 2, в верхний конец которого на шлифе вставлена капельная воронка 3. К трубке холодильника вблизи воронки припаяна газоотводная трубка 4, соединяемая с помощью тройника и пробки с капельной воронкой 3, поэтому давление в приборе и в капельной воронке уравнивается и повышение давления в приборе за счет выделяющегося газа не мешает равномерному поступлению олеума.

Выделяющийся газ поступает через трубку 4 в две промывные склянки с концентрированной серной кислотой для поглощения SO_3 и пиросульфурилхлорида и затем конденсируется в охлаждаемом приемнике (на рисунке не показаны).

Получение. В колбу 1 помещают 100 мл (или более) четыреххлористого углерода, в капельную воронку наливают олеум и нагревают колбу 1 на кипящей водяной бане до энергичного кипения четыреххлористого углерода (холодильник 2 включен). Медленно, по каплям, прибавляют к четыреххлористому угле-

роду 120 мл (или соответственно большее количество, если взято больше чем 100 мл CCl_4) олеума. Каждая капля олеума сначала падает в шариковый холодильник, где она приходит в тесный контакт с поднимающимися кверху парами четыреххлористого углерода, и затем стекает в колбу. Выделяется равномерный поток фосгена, загрязненного в основном окислами серы и пиросульфурилхлоридом. Его промывают от этих примесей в двух склянках с концентрированной серной кислотой и конденсируют в приемнике при охлаждении последнего смесью льда и поваренной соли или смесью твердой углекислоты и ацетона. Ввиду того что промывные склянки с серной кислотой во время пропускания газа разогреваются, их рекомендуется охлаждать холодной водой. После внесения всего количества олеума продолжают нагревание колбы еще 5—10 мин, после чего реакция заканчивается.

После выделения фосгена в реакционной колбе остается коричневая жидкость, состоящая из пиросульфурилхлорида $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ и хлорсульфоновой кислоты $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. Выход неочищенного фосгена составляет около 90% от теоретического. Сжиженный фосген содержит следы пиросульфурилхлорида и незначительные количества SO_3 и CCl_4 . От этих примесей его очищают перегонкой и дополнительной промывкой. Для этого к приемнику со сжиженным фосгеном присоединяют две небольшие промывные склянки с концентрированной серной кислотой и конденсатор. Слегка нагревая сосуд с фосгеном, дают газу испаряться и конденсируют чистый фосген таким же образом, как указано ранее. Для большей уверенности в чистоте фосгена отгоняют приблизительно $\frac{4}{5}$ полученного продукта, отбрасывая остаток.

Очистка сжиженной технической хлорокиси углерода^{2, 13}

Сжиженный фосген, производимый промышленностью, согласно ГОСТ 2345—43, должен содержать фосгена не менее 98%, хлора — не более 0,1%, нелетучего остатка — не более

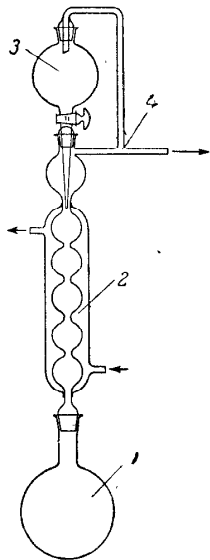


Рис. 118. Схема прибора для получения хлорокиси углерода:

1—реакционная колба; 2—холодильник; 3—капельная воронка; 4—газоотводная трубка.

0,05%. Из нерегламентируемых примесей он содержит в большинстве случаев окись и двуокись углерода, влагу и воздух.

Фосген поставляется потребителям в баллонах*.

Способ очистки сжиженного фосгена из баллонов основан на том, что при выпускании фосгена из баллона более летучие примеси удаляются. Газ высушивают с помощью концентрированной серной кислоты и пятиоксида фосфора. Затем проводят однократное сжижение и фракционированную дистилляцию, как описано выше; при этом получают чистый газ, практически не содержащий посторонних примесей.

Испытание чистоты

Наиболее просто чистоту фосгена контролируют по давлению паров жидкой фазы при 0°C; для чистого фосгена давление паров в этих условиях составляет 567 ± 1 мм рт. ст. Можно также использовать измерение температуры плавления.

Наличие примеси хлора определяют качественной реакцией с о-толидином или другой чувствительной качественной реакцией на хлор.

Хранение

Фосген можно легко сохранять в жидком состоянии при температуре около 0°C в стеклянных сосудах, снабженных кранами или, лучше, ртутными затворами, так как фосген действует на обычные смазки.

В присутствии следов влаги фосген гидролизует и выделяет хлористый водород, поэтому часто при хранении даже в тщательно высушенных сосудах фосген подвергается гидролитическому разложению, которое прекращается лишь через некоторое время.

ЛИТЕРАТУРА

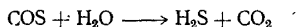
1. H. Erdmann, Ber., 26, 1990 (1893).
2. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920.
3. V. Grignard, E. Urbain, Compt. rend., 169, 17 (1919).
4. Ch. Maguin, L. Simon, Compt. rend., 169, 34 (1919).
5. M. Matuszak, J. Am. Chem. Soc., 56, 2007 (1934).
6. L. Birkenbach, K. Sennewald, Lieb. Ann., 489, 7 (1931).
7. W. Prandtl, W. Dollfus, Ber., 65, 754 (1932).
8. W. Prandtl, K. Sennewald, Ber., 62, 1754 (1929).
9. A. Prentiss, Chemicals in War, 1937.

* Маркировка, погрузка, транспортировка и хранение фосгена нормируются специальной инструкцией.

10. Синтезы органических препаратов, т. I, перев. с англ. под ред. А. В. Кирсанова и П. Н. Рабиновича, Госхимиздат, 1932 стр. 96.
11. Л. З. Соболевский, А. Я. Якубович, Синтезы отравляющих веществ, Оборонгиз, 1938.
12. Б. Н. Родневич, Химия и индикация боевых отравляющих веществ, Медгиз, 1940.
13. Л. З. Соболевский, Г. Ю. Эпштейн, Химия и технология боевых отравляющих веществ, Оборонгиз, 1938.

СЕРООКИСЬ УГЛЕРОДА

Сероокись углерода COS — бесцветный газ, не имеющий запаха. Молекулярный вес 60,08. Молярный объем, 22,04 л. темп. кип. —49,9°C; темп. пл. —138,8°C. Плотность по воздуху 1,24 (в сконденсированном состоянии при —87°C). Вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. 2,721 г. При 20°C в 100 г воды растворяется 54 мл сероокиси углерода. Газ растворим в спирте и толуоле. Влажный газ очень быстро подвергается гидролизу; при этом образуются сероводород и двуокись углерода:



При нагревании до 300°C сероокись углерода разлагается с выделением окиси углерода и серы.

Давление насыщенных паров жидкой сероокиси углерода в зависимости от температуры:

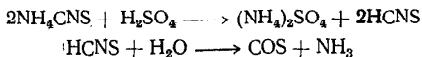
Температура, °C	—132,4	—119,8	—113,3	—106,0	—98,3
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °C	—93,0	—85,9	—75,0	—62,7	—49,9
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Сероокись углерода — очень ядовитый газ!

Смеси сероокиси углерода с воздухом взрывоопасны в пределах концентраций сероокиси углерода 11,9—28 объемн. %.

Взаимодействие роданида аммония и серной кислоты¹⁻⁹

Сероокись углерода образуется при гидролитическом разложении роданистоводородной кислоты, полученной действием серной кислоты на роданид аммония или роданид калия:



Выделяющийся газ содержит примеси сероводорода, сероуглерода, двуокиси углерода, цианистого водорода, муравьиной кислоты.

Для получения чистого газа необходима тщательная очистка. Кроме того, вследствие неустойчивости сероокиси углерода в присутствии влаги, необходимо также очень хорошее высушивание газа.

Реактивы

Роданид аммония, насыщенный при комнатной температуре раствор ($d_4^{20}=1,14$), или *роданид калия*, насыщенный при комнатной температуре раствор ($d_4^{20}=1,42$).

Серная кислота, 50%-ный раствор и концентрированная ($d_4^{20}=1,84$).

Едкий натр, 30%-ный раствор и гранулированный или плавленый.

Сульфат меди, насыщенный раствор, смешанный в равных объемах с концентрированной серной кислотой ($d_4^{20}=1,84$).

Веретенное масло.

Хлорид кальция, плавленый.

Аппаратура

Для получения сероокиси углерода применяют установку, показанную на рис. 119. Реакционная колба 1 емкостью 3—4 л соединена с рядом промывных склянок, из которых склянки 2 наполнены 30%-ным раствором едкого натра (для очистки газа от примесей с кислотными свойствами и частично

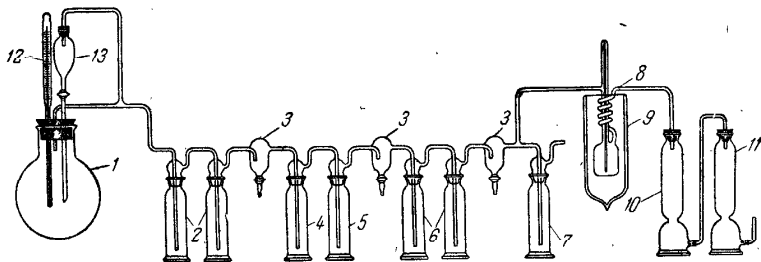


Рис. 119. Схема установки для получения сероокиси углерода:

1—реакционная колба; 2—промывные склянки с раствором NaOH; 3—ловушки; 4—промывная склянка с раствором сульфата меди и серной кислоты; 5—промывная склянка с концентрированной серной кислотой; 6—промывные склянки с веретенным маслом; 7—ртутный затвор; 8—приемник для сероокиси углерода; 9—сосуд Дьюара; 10—колонка с плавленым NaOH; 11—колонка с CaCl_2 ; 12—термометр; 13—капельная воронка.

от сероуглерода), склянка 4 — раствором сульфата меди и серной кислоты (для контроля за проскоком сероводорода после промывной склянки 2), склянка 5 — концентрированной серной кислотой (для высушивания), склянки 6 — веретенным маслом, охлаждаемым до -10°C в бане со смесью льда и поваренной соли (для удаления сероуглерода). Газ после очистки поступает для конденсации в приемник 8, охлаждаемый жидким азотом в сосуде Дьюара 9. Для того чтобы влага из воздуха не конденсировалась в приемнике 8, к выходной трубке последнего присоединяют две колонки (10, 11), наполненные хлоридом кальция и плавленым едким натром.

Получение. Вследствие ядовитости сероокиси углерода все работы по получению и очистке этого газа следует проводить в вытяжном шкафу с хорошей тягой. При этом необходимо *соблюдать особую осторожность* в работе, так как сероокись углерода — газ без запаха и цвета и его присутствие в воздухе может остаться незамеченным.

В крлбу 1 (см. рис. 119) паливают 2 л 50%-ного раствора серной кислоты и медленно, по каплям, добавляют из капельной воронки 200 мл насыщенного раствора роданида аммония или роданида калия. Колбу нагревают на водяной бане приблизительно до 30—35°C, а затем, как только начнется выделение газа, колбу охлаждают до 20°C и проводят реакцию при этой температуре. Если выделение газа замедляется, температуру медленно повышают до 35°C. Нагревать до более высокой температуры не рекомендуется, так как в этом случае содержание примеси сероводорода и сероуглерода в газе возрастает.

Полученный, как описано, газ в большинстве случаев еще содержит некоторое количество двуокиси углерода (около 0,1%) и других примесей. Для получения газа высокой степени чистоты сжиженный в приемнике 8 газ подвергают дальнейшей очистке методом фракционированной дистилляции. Для этого к приемнику 8 присоединяют два-три приемника-конденсатора (на рис. 119 не показаны). Сначала, медленно нагревая приемник 8, испаряют более низкокипящие примеси (кислород, сконденсировавшийся из воздуха, небольшие количества сероводорода и двуокиси углерода). При температуре —50°C начинается испарение сероокиси углерода; часть газа выпускают, а затем начинают охлаждать приемник, следующий за приемником 8, погрузив его в сосуд Дьюара с жидким азотом; при этом сероокись углерода конденсируется в этом приемнике. Таким же образом поступают при перегонке газа в следующие приемники-конденсаторы. После проведения 2—3-кратной перегонки с отбором средних фракций получают чистый газ.

Испытание чистоты

Измеряют плотность газа или температуру кипения; найденные значения сравнивают со значениями этих констант, известными из литературы.

Хранение

Сероокись углерода можно сохранять в сконденсированном состоянии в приемнике, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона, или в стальных баллонах.

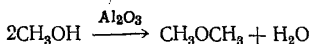
Через осушительную трубку 7 с пятиокисью фосфора газ поступает в приемник 8, где он конденсируется при температуре около -80°C (охлаждение смесью твердой углекислоты и ацетона).

Другой способ очистки от примесей диметилового эфира, получаемого дегидратацией метилового спирта серной кислотой, основан на его значительной растворимости в серной кислоте. По этому способу выделяющийся из реакционной колбы (см. рис. 120) газ поглощается в двух последовательно включенных, охлаждаемых льдом промывных склянках, в которых содержится приблизительно 150 мл концентрированной серной кислоты ($d_4^{20} = 1,84$). В полученном растворе диметиловый эфир может сохраняться длительное время (предположительно в виде оксониевой соли).

Для получения чистого газа раствор диметилового эфира впускают по капле (из капельной воронки) в колбу, содержащую 1 л воды, охлаждаемой до 0°C (смесь льда и воды). Выделяющийся газ промывают раствором едкого кали, высушивают и конденсируют при охлаждении смесью твердой углекислоты и ацетона до -80°C , как описано выше.

Дегидратация метилового спирта в присутствии окиси алюминия⁴⁻⁶

Диметиловый эфир образуется в результате каталитической дегидратации метилового спирта в присутствии окиси алюминия:



Реакцию проводят в паровой фазе при температуре $250-260^{\circ}\text{C}$. При получении по этому способу примесями в газе являются олефиновые углеводороды.

Реактивы

Метиловый спирт.

Серная кислота, концентрированная ($d_4^{20} = 1,84$) и 10%-ный раствор.

Хлорид кальция, плавленный.

Пятиокись фосфора, ч. д. а., возогнанная в токе кислорода (см. стр. 48).

Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Активная окись алюминия. Приготавливают 20%-ный раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, прибавляют 10%-ный раствор едкого натра до осаждения гидроокиси алюминия и затем прибавляют еще такое количество этого раствора, чтобы выпавший осадок снова растворился. Из полученного раствора алюмината натрия снова осаждают гидроокись алюминия, добавляя к нему 10%-ный раствор серной кислоты. Осадок быстро оседает, раствор сливают и несколько раз промывают осадок водой, сливая каждый раз воду после отстаивания осадка. Затем осадок гидроокиси алюминия переносят на

воронку для фильтрования под вакуумом, промывают несколько раз сначала холодной, затем горячей водой, отсасывая промывные воды, и сушат в сушильном шкафу при 100—105°C до тех пор, пока из осадка не перестанет выделяться вода. Приготовленный препарат измельчают на кусочки диаметром 1,5—2 мм.

Аппаратура

Основными частями прибора для получения диметилового эфира (рис. 121) являются реакционная колба 1 с метиловым спиртом и соединенная с ней трубка 2 (длина 70 см, диаметр 1,5 см) из тугоплавкого стекла, плотно за-

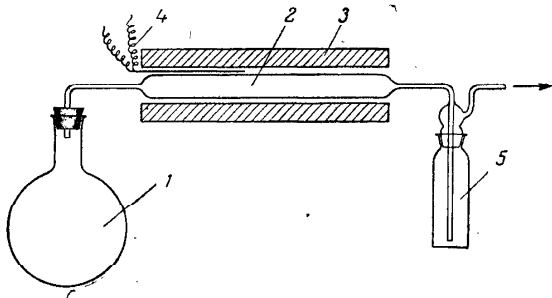


Рис. 121. Схема прибора для получения диметилового эфира методом каталитической дегидратации метилового спирта:

1—колба с метиловым спиртом; 2—реакционная трубка; 3—печь; 4—термопара; 5—склянка с раствором H_2SO_4 .

полненная активной окисью алюминия. Трубка помещена в трубчатую электрическую печь 3, температуру которой регулируют с помощью реостата или автоматического трансформатора (на рис. 121 не показаны) и поддерживают постоянной в пределах 250—260°C. Для измерения температуры печи служит термопара 4, помещенная внутри печи, около трубки. Свободный конец трубки 2 соединен с промывной склянкой 5, содержащей концентрированную серную кислоту, для поглощения образующегося диметилового эфира. Для протягивания паров метилового спирта из колбы 1 через трубку 2 используют вакуумный насос, присоединяемый к выходной трубке склянки 5.

Получение. Наливают в колбу 1 метиловый спирт, соединяют между собой все части установки и включают обогрев печи. После того как температура достигнет 260°C, нагревают (на водяной бане) метиловый спирт в колбе до слабого кипения и, включив вакуумный насос, устанавливают в приборе небольшое разрежение, так, чтобы в трубку 2 поступал небольшой равномерный поток паров метилового спирта; выходящий из трубки диметиловый эфир поглощается в промывной склянке 5 концентрированной серной кислотой; во время поглощения склянку 5 охлаждают до 0°C смесью льда и воды.

Диметиловый эфир выделяют из раствора в серной кислоте, очищают от примесей, сушат и перегоняют так, как указано ранее.

Выделяющийся из трубки 2 диметиловый эфир можно сразу сконденсировать, не поглощая предварительно серной кислотой. В этом случае поступают таким образом, как описано при получении диметилового эфира методом дегидратации серной кислотой (см. стр. 410).

Полученный газ практически чист и пригоден для большинства целей. Он может содержать лишь небольшую примесь олефиновых углеводородов. При необходимости получения диметилового эфира особой чистоты сконденсированный газ подвергают одно-двукратной фракционированной перегонке и отбирают средние фракции.

Испытание чистоты

Для испытания чистоты определяют температуру кипения или плотность газа.

Хранение

Диметиловый эфир сохраняют над ртутью или в растворенном виде в серной кислоте, из которой затем его выделяют, как описано выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Erlenmeyer, A. Krieschbaumer, Ber., 7, 699 (1874).
2. O. Maass, J. Russel, J. Am. Chem. Soc., 40, 1850 (1918).
3. G. Baume, J. chim. phys., 6, 45 (1908).
4. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, 1959.
5. T. Batuekas, Compt. rend., 179, 440 (1924).
6. A. Senderens, Ann. chim. phys., 25, 509 (1912).

МЕТИЛМЕРКАПТАН

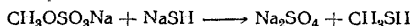
Метилмеркаптан CH_3SH — бесцветный газ с очень неприятным запахом, напоминающим запах гнилой капусты. В сконденсированном состоянии представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость. Молекулярный вес 48,11. Темп. кип. $+6,8^\circ\text{C}$. Небольшая примесь диметилмеркаптана (темп. кип. $+36^\circ\text{C}$) значительно повышает температуру кипения метилмеркаптана. Темп. пл. $-121,0^\circ\text{C}$. Плотность в сжиженном состоянии при 0°C и 760 мм рт. ст. равна $0,894 \text{ г/см}^3$. В воде растворяется слабо, хорошо растворим в спирте, эфире и растворах щелочей. С водой образует кристаллический гидрат, который разлагается при значительно более высокой температуре, чем температура кипения метилмеркаптана.

Давление насыщенных паров жидкого метилмеркаптана в зависимости от температуры:

Температура, °С	—90,7	—75,3	—67,5	—58,8	—49,2
Давление, мм рт. ст.	1	5	10	20	40
Температура, °С	—43,1	—34,8	—22,1	—7,9	+6,8
Давление, мм рт. ст.	60	100	200	400	760

Взаимодействие метилсульфата натрия и бисульфида натрия¹⁻³

При взаимодействии метилсульфата натрия с большим избытком бисульфида натрия при температуре около 30 °С выделяется газообразный метилмеркаптан:



Примесями в полученном газе являются сероводород и диметилмеркаптан.

Реактивы

Серная кислота, х. ч., концентрированная ($d_4^{20}=1,84$).

Карбонат натрия, кристаллический $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, х. ч. или ч. д. а.

Едкий натр, 30%-ный и 5%-ный растворы.

Ацетат кадмия, 5%-ный раствор, или *ацетат свинца*, 2%-ный раствор.

Соляная кислота, концентрированная ($d_4^{20}=1,19$).

Сульфат натрия, безводный, прокаленный.

Метиловый спирт, ч. д. а., абсолютный. Для получения* абсолютного метилового спирта из продажного препарата его обрабатывают метилатом магния. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 5 г магниевых стружек, обливают стружки 50—70 мл метилового спирта и добавляют 0,5 г кристаллического иода. Нагревают на водяной бане до исчезновения иода; если при этом не начинается энергичное выделение водорода, прибавляют еще 0,5 г иода и снова нагревают до тех пор, пока весь магний не перейдет в метилат и не прекратится выделение водорода. После этого к раствору в колбе прибавляют 1 л метилового спирта, кипятят смесь с обратным холодильником в течение получаса и затем отгоняют метиловый спирт.

Если содержание влаги в исходном метиловом спирте более 1%, целесообразно перед обработкой метилатом магния обезводить его предварительно обработкой прокаленным сульфатом меди.

Бисульфид натрия, раствор. Растворяют 500 г едкого натра в 1 л воды и насыщают сероводородом до перехода едкого натра в бисульфид натрия. Об окончании реакции можно судить по весу колбы, в которой проводят насыщение раствора: если вес колбы с раствором остается без изменений, реакция закончена.

Метилсульфат натрия. Смешивают 0,5 л абсолютного метилового спирта с 750 мл концентрированной серной кислоты (еще лучше смесь концентрированной H_2SO_4 и олеума в равных частях), осторожно приливая метиловый спирт к кислоте. Раствор охлаждают льдом и вливают его при перемешивании в раствор 2750 г кристаллического карбоната натрия в 3 л воды.

Раствор должен иметь слабощелочную реакцию. При охлаждении раствора из него выкристаллизовывается сульфат натрия. Маточный раствор, содержащий метилсульфат натрия, отделяют декантацией от выделившихся кристаллов сульфата натрия, упаривают и после охлаждения снова отделяют от кристаллов сульфата натрия.

Аппаратура

Для получения газа пользуются прибором, показанным на рис. 122. Круглодонную колбу 1 закрывают пробкой, в которую вставлены капельная воронка 2 и трубка 3 для уравнивания давления в капельной воронке с давлением в реакционной колбе.

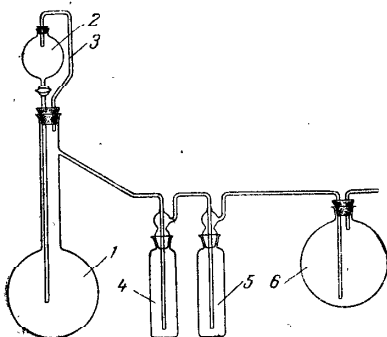


Рис. 122. Схема прибора для получения метилмеркаптана:

1—реакционная колба; 2—капельная воронка; 3—трубка для уравнивания давления в капельной воронке с давлением в колбе; 4, 5—промывные склянки с 5%-ным раствором NaOH ; 6—колба с 30%-ным раствором KOH .

нагревают до 30°C . Реакция начинается при этой температуре и быстро идет до конца. Метилмеркаптан полностью поглощается концентрированным раствором едкого натра в колбе 6. Образующийся одновременно диметилмеркаптан не растворяется в растворе едкого натра и всплывает на поверхность раствора. По окончании реакции раствор из колбы 6 переводят по частям в делительную воронку и отделяют верхний слой, содержащий диметилмеркаптан. Затем к раствору добавляют 5%-ный раствор ацетата кадмия или 2%-ный раствор ацетата свинца для удаления присутствующих в нем небольших количеств сероводорода. Раствор отфильтровывают от осадка сульфида кадмия (желтого цвета) или сульфида свинца (черного цвета), снова переводят его в реакционную колбу 1 и соединяют колбу последовательно с двумя промывными склянками с водой (для поглощения паров HCl) и с приемником, охлаждаемым до

Выделяющийся газ проходит через промывные склянки 4 и 5 с 5%-ным раствором едкого натра для очистки от сероводорода и затем поступает в колбу 6, содержащую 1 л 30%-ного раствора едкого натра, для отделения метилмеркаптана от диметилмеркаптана.

Получение. Растворы метилсульфата натрия и бисульфида натрия, приготовленные, как указано выше, переводят в реакционную колбу 1 (см. рис. 122), перемешивают, и, закрыв колбу пробкой, быстро соединяют ее с промывными склянками 4 и 5 и колбой 6. Затем реакционную колбу помещают на водяную баню и

—15°C смесью льда и поваренной соли. К раствору в колбе прибавляют по каплям из капельной воронки 2 концентрированную соляную кислоту, выделяющийся при этом метилмеркаптан конденсируется в приемнике. Полученный метилмеркаптан содержит примесь влаги, а также незначительные количества диметилмеркаптана. Для высушивания сжиженный газ испаряют через колонку с плавленным хлоридом кальция, конденсируют и затем подвергают фракционированной дистилляции, освобождая таким образом от следов диметилмеркаптана $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

Выход метилмеркаптана составляет около 200 г при загрузке 0,5 л метилового спирта.

Разложение сульфата метилизотиомочевины при действии щелочи^{4, 5}

При действии раствора щелочи на сульфат метилизотиомочевины при нагревании образуется метилизотиомочевина, которая разлагается на метилмеркаптан и циандиамида; последний полимеризуется и превращается в дициандиамида (твердое вещество).

По этому способу получается практически чистый газ, не содержащий других примесей, кроме аммиака, полностью удаляемого при промывании газа раствором серной кислоты.

Выход метилмеркаптана составляет около 90%.

Реактивы

Хлорсульфоновая кислота.

Тиомочевина.

Метиловый спирт, абсолютный (см. стр. 415).

Серная кислота, концентрированная ($d_{40}^{20}=1,84$) и 10%-ный раствор.

Едкий натр, 20%-ный раствор.

Хлорид кальция, плавленный.

Этиловый спирт.

Диметилсульфат. В круглодонную колбу емкостью 200 мл вносят 100 г хлорсульфоновой кислоты и закрывают колбу пришлифованной пробкой, в которую впаяна капельная воронка. Узкая часть воронки оттянута в виде трубки (диаметр 3—4 мм), переходящей в длинный капилляр; конец капилляра длиной 5—10 мм загнут вверх. В воронку помещают 27 г абсолютного метилового спирта. Трубка капельной воронки должна быть заполнена метиловым спиртом, а ее нижний конец погружен в хлорсульфоновую кислоту. Боковую трубку колбы, отводящую газ, соединяют последовательно с двумя промывными склянками, из которых первая содержит концентрированную серную кислоту, а вторая — воду для поглощения паров соляной кислоты.

Содержимое колбы охлаждают до температуры около —10°C, помещая колбу в баню со смесью льда и поваренной соли. Поступление метилового спирта из капельной воронки в колбу регулируют таким образом, чтобы выделение паров соляной кислоты было не слишком энергичным (в колбе должно образоваться лишь небольшое количество тумана). Периодически колбу встряхивают. Прибавление всего количества спирта заканчивают через 1—1½ ч. В течение всего этого времени температуру раствора в колбе поддерживают не выше —5°C.

Полученный бесцветный продукт — метилсульфат перегоняют на масляной бане, под вакуумом (остаточное давление 20 мм рт. ст.), при температуре 140 °С. При этом метилсульфат разлагается и переходит в диметилсульфат. Последний, представляющий собой маслянистую жидкость, промывают небольшим количеством холодной (ледяной) воды и просушивают. Диметилсульфат не должен содержать свободной кислоты.

Диметилсульфат ядовит! При работе с ним необходимо соблюдать меры предосторожности, чтобы избежать вдыхания его паров, а также попадания брызг на кожу.

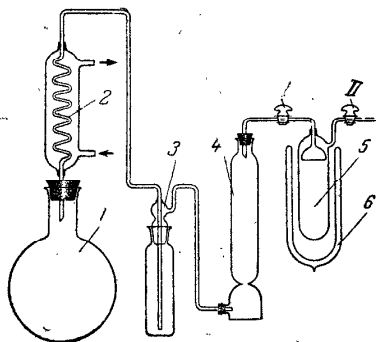


Рис. 123. Схема прибора для получения метилмеркаптана:

1—реакционная колба; 2—холодильник; 3—склянка с раствором H_2SO_4 ; 4—колонка с хлоридом кальция; 5—приемник; 6—сосуд Дьюара с охлаждающей смесью; I, II—краны.

чтобы общий объем массы был в два раза больше первоначального объема кристаллического продукта. Массу охлаждают, кристаллы отфильтровывают на воронке для фильтрования под вакуумом и промывают их спиртом. Таким образом выделяют около 100 г сульфата метилизотиомочевина. Из фильтрата отгоняют спирт, кипятят остаток до получения кристаллической массы и далее поступают так, как указано выше. При этом получают еще около 20 г препарата. Общий выход составляет около 120 г.

Если кристаллы, полученные из маточного раствора, имеют желтоватый цвет, их перекристаллизовывают из небольшого количества горячей воды с добавлением спирта.

Аппаратура

Для получения метилмеркаптана применяют прибор, показанный на рис. 123. Реакционная колба 1, снабженная обратным холодильником 2, имеющим сверху газоотводящую трубку, соединена последовательно с небольшой промывной склянкой 3, содержащей 10%-ный раствор серной кислоты, для очистки газа от аммиака, и с колонкой 4, наполненной плавленным хлоридом кальция, для высушивания газа. К колонке присоединен приемник 5, охлаждаемый до —15 °С, в котором происходит конденсация выделяющегося метилмеркаптана.

Получение. В реакционную колбу 1 вносят необходимое количество сульфата метилизотиомочевина (в зависимости от ко-

Сульфат метилизотиомочевина. В колбу вносят 76 г тиомочевина, 50 мл воды и 63 г диметилсульфата. Смесь в колбе осторожно нагревают, при этом начинается реакция, которая дальше протекает со значительным выделением тепла; смесь быстро растворяется. Жидкость нагревают до кипения и кипятят в течение 5—10 мин (без обратного холодильника), после чего начинается выделение сульфата метилизотиомочевина в виде белых кристаллов. Кипячение продолжают до тех пор, пока не получится плотная кристаллическая масса, содержащая еще немного жидкости (следует избегать перегрева). К полученному продукту добавляют немного холодной воды и такое количество спирта,

личества метилмеркаптана, которое желают получить) и представляют 20%-ный раствор едкого натра из расчета 100 мл раствора на 70 г соли. Колбу сразу же соединяют с обратным холодильником и остальными частями установки. Приемник *Б* охлаждают до -15°C в бане со смесью льда и поваренной соли. Медленно нагревают содержимое колбы: сначала нагревают слабо, а затем (в конце процесса) нагревают до кипения. Регулируя нагревание, можно также регулировать скорость выделения меркаптана. Скорость газового потока наблюдают по скорости пробулькивания пузырьков газа через склянку *З* с серной кислотой.

Полученный сконденсированный метилмеркаптан практически достаточно чист и может быть использован для большинства целей. Дополнительную очистку проводят методом фракционированной дистилляции.

Испытание чистоты

Примесь сероводорода в метилмеркаптане можно определить очень чувствительной качественной пробой со свинцовой бумагой.

Примесь диметилмеркаптана обнаруживается по повышению температуры кипения метилмеркаптана.

Хранение

Метилмеркаптан удобно сохранять в сконденсированном состоянии при охлаждении до 0°C в стеклянном конденсаторе, снабженном кранами.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. K l a s o n, Ber., 20, 3409 (1887).
2. A. Berthout, H. Brum, J. chim. phys., 21, 143 (1923).
3. A. K l e m e n c, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Wien, 1948.
4. F. Arndt, Ber., 54, 2236 (1921).
5. L. V a n i n o, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. II, Stuttgart, 1937.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
65, табл. 5, 4-я графа	1 сверху	0,75	0,075
65, табл. 5	—	ацетиленовые углеводы	ацетиленовые углеводороды
80	9 снизу	эффузиометра ^{2,3}	эффузиометра ^{3,4}
81	1 снизу	в литературе ^{3,49}	в литературе ^{3,4}
82	5 снизу	(на рисунке не показан). Затем закрывают кран 5, а вставлены пять спиралей	и эвакуирование повторяют. Снова закрывают кран 6 вставлена спираль 5, состоя-
95	4—3 снизу	5, изготовленных из	щая из пяти
119	15 снизу	в сплаве	в плаве
155	15 сверху	верхнюю	верхний
209	6 сверху	нитрозил	нитрил
232	20 сверху	$1 \cdot 10^{-4}$,	$1 \cdot 10^{-4} \%$,
235	1 сверху	15 объемн. %	15 объемов
250	16 снизу	медью и закисью меди при	медью при
336	1 снизу	25	52
371	16 сверху, 19 сверху, 2 снизу	стеарат аммония	стеарат алюминия
397	13 снизу	дифторхлорметана	дифтордихлорметана
407	12 сверху	Плотность по воздуху	Относительная плотность